PGS.TS. Nguyễn Xuân Trường - ThS. Quách Văn Long
ThS. Hoàng Thị Thúy Hương

Các chuyên đề BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HOÁ HỌC 11



NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

Lời nói đầu

Các em học sinh thân mến!

Để có kết quả cao trong kì thi học sinh giỏi các cấp, đòi hỏi học sinh phải nắm vững kiến thức đã học và phương pháp giải nhanh từng dạng bài tập. Nhằm đáp ứng nguyện vọng của nhiều học sinh (đặc biệt là học sinh các lớp chọn, lớp năng khiếu về Hóa học) muốn củng cố và mở rộng kiến thức của mình, chúng tôi biên soạn bộ sách gồm ba quyển:

Quyển 1: Các chuyên đề bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học 10.

Quyển 2: Các chuyên đề bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học 11.

Quyển 3: Các chuyên đề bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học 12.

Hy vọng rằng với cách trình bày xúc tích, dễ hiểu và khai thác được mọi khía cạnh kiến thức theo từng chuyên đề sẽ giúp cho học sinh nhanh chóng lĩnh hội được nguồn tri thức phong phú về hóa học. Từ đó, phát triển năng lực tư duy và óc thông minh, sáng tạo của mình.

Dù đã hết sức cố gắng trong quá trình biên soạn, nhưng bộ sách khó tránh khỏi những thiếu sót nhất định. Các tác giả chân thành cảm ơn ý kiến đóng góp của các thầy, cô giáo và các em học sinh gần xa để lần tái bản cuốn sách sẽ được hoàn thiện hơn.

Các tác giả

Chuyên đề 1.	CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI

A. LÍ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

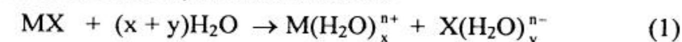
I. CHẤT ĐIỆN LI, SỰ ĐIỆN LI

Khi hoà tan các chất có liên kết ion hoặc liên kết cộng hoá trị vào trong dung môi phân cực (nước, rượu) thì do sự tương tác với các phân tử lưỡng cực của dung môi mà các phân tử chất tan sẽ phân li hoàn toàn hoặc một phần thành các ion mang điện trái dấu tồn tại dưới dạng ion son vat hoá.

Các chất có khả năng phân li thành ion được gọi là các chất điện li.

Quá trình phân li các ion của phân tử chất tan gọi là quá trình điện li.

Ví dụ: Hoà tan chất điện li MX vào nước:



$$MX + (x+y)H_2O \rightarrow M(H_2O)_x^{n+} + X(H_2O)_y^{n-} \quad (1)$$

Thông thường không biết chính xác x, y nên (1) có thể được viết như sau:



$$MX \rightarrow M^{n+} + X^{n-} \quad (2)$$

M^{n+}, X^{n-}: là các ion hiđrat hoá.

Mức độ phân li thành ion của các chất điện li phụ thuộc vào bản chất của các chất, dung môi, nhiệt độ, ...

Ví dụ: Trong H_2O thì CH_3COOH là chất điện li trung bình nhưng trong dung dịch HCl thì nó là chất điện li rất yếu.

II. BIỂU DIỄN TRẠNG THÁI CÁC CHẤT ĐIỆN LI TRONG DUNG DỊCH

Trong dung dịch nước, các chất điện li mạnh phân li hoàn toàn thành ion (biểu diễn: $\rightarrow$); các chất điện li yếu phân li một phần (biểu diễn: $\rightleftarrows$).

Các chất điện li mạnh: các axit mạnh, các bazơ mạnh và hầu hết các muối.

Trạng thái ban đầu: chỉ trạng thái các chất trước khi xảy ra phản ứng hóa học, hoặc trước khi có cân bằng.

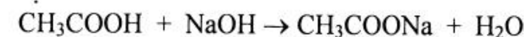
Trạng thái cân bằng chỉ trạng thái tồn tại của các chất khi hệ đã thiết lập cân bằng.

Ví dụ: Mô tả trạng thái ban đầu và trạng thái cân bằng trong dung dịch nước của CH_3COOH và NaOH cùng nồng độ.

Giải

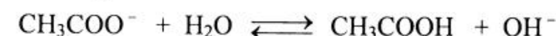
Trạng thái ban đầu: Na^+, OH^-, CH_3COOH, H_2O.

Phản ứng hóa học:

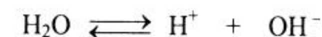


$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

Trạng thái cân bằng:



$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$



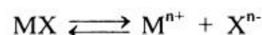
$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

III. ĐỘ ĐIỆN LI VÀ HẰNG SỐ ĐIỆN LI

Độ điện li (α) là tỉ số giữa số mol n của chất đã phân li thành ion với tổng số mol n_0 của chất tan trong dung dịch.

$$\alpha = \frac{n}{n_o} = \frac{\frac{n}{V}}{\frac{n_o}{V}} = \frac{C}{C_0} \quad (0 < \alpha \le 1)$$

Hằng số điện li: Đối với chất điện li yếu MX:



$$MX \rightleftarrows M^{n+} + X^{n-}$$

Ban đầu:	C_0		
Phản ứng:	αC_0	αC_0	αC_0
Cân bằng:	$C_0(1-\alpha)$	αC_0	αC_0

$$K_C = \frac{[M^{n+}][X^{n-}]}{[MX]} = \frac{C_0\alpha^2}{1-\alpha}$$

Độ điện li phụ thuộc vào hằng số cân bằng K_C và nồng độ chất điện li.

Ví dụ 1: Tính độ điện li α của CH_3COOH trong dung dịch CH_3COOH 0,0100M. Sự có mặt của các chất sau đây ảnh hưởng thế nào đến độ điện li của CH_3COOH.

a) HCl   b) NH_4Cl c) HCOONa   d) NaCl

Giải

Cân bằng trong dung dịch:



$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+ \quad K_a = 10^{-4,75}$$

$$K_a = \frac{C_0\alpha^2}{1-\alpha} \Rightarrow \alpha^2 + \frac{K_a}{C_0}\alpha - \frac{K_a}{C_0} = 0$$

$$\Rightarrow \alpha^2 + 10^{-2,75}\alpha - 10^{-2,75} = 0 \Rightarrow \alpha = 0,0413$$

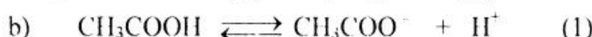
a) $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$



$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+ \quad (1)$$

$\alpha = \dfrac{[CH_3COO^-]}{C_0}$. Khi có mặt HCl thì nồng độ H^+ tăng $\Rightarrow$ Cân bằng (1) chuyển dịch theo chiều nghịch $\Rightarrow$ $[CH_3COO^-]$ giảm $\Rightarrow$ Độ điện li α giảm.

b)



$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+ \quad (1)$$



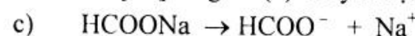
$$NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+ \quad (2)$$

- Nếu $K_{NH_4^+}C_{NH_4^+} << K_{CH_3COOH}C_{CH_3COOH}$ thì lượng H^+ sinh ra do (2) không đáng kể so với lượng H^+ sinh ra do (1). Tức là (2) không ảnh hưởng đến (1) $\Rightarrow$ α không thay đổi.

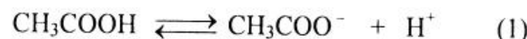
- Nếu $K_{NH_4^+}C_{NH_4^+} < K_{CH_3COOH}C_{CH_3COOH}$ thì phải kể cả lượng H^+ do (2) sinh ra.

Do đó $[H^+]$ tăng $\Rightarrow$ (1) chuyển dịch theo chiều nghịch $\Rightarrow$ α giảm.

c)



$$HCOONa \rightarrow HCOO^- + Na^+$$



$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+ \quad (1)$$



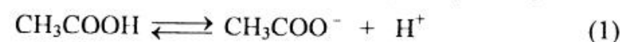
$$HCOO^- + H^+ \rightarrow HCOOH \quad (3)$$

Do có phản ứng (3) nên $[H^+]$ giảm $\Rightarrow$ Cân bằng (1) chuyển dịch theo chiều thuận $\Rightarrow$ $[CH_3COO^-]$ tăng $\Rightarrow$ α tăng.

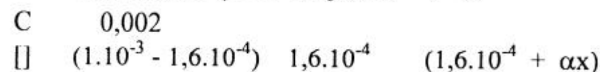
Ví dụ 2: Một dung dịch có chứa CH_3COOH 0,002M và C_2H_5COOH xM. Hãy xác định giá trị x để trong dung dịch này có độ điện li của axit axetic là 0,08. Cho biết: K_a (CH_3COOH) = $1,8.10^{-5}$; K_a (C_2H_5COOH) = $1,3.10^{-5}$.

Giải

Nồng độ CH_3COOH bị phân li thành ion: $0,002.0,08 = 1,6.10^{-4}$.



$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+ \quad (1)$$

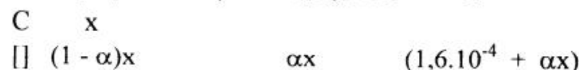


C 0,002

[] $(1.10^{-3} - 1,6.10^{-4})$ $1,6.10^{-4}$ $(1,6.10^{-4} + \alpha x)$



$$C_2H_5COOH \rightleftarrows C_2H_5COO^- + H^+ \quad (2)$$



C x

[] $(1-\alpha)x$ αx $(1,6.10^{-4} + \alpha x)$

$$(1) \Rightarrow K_a(CH_3COOH) = \frac{1,6.10^{-4}(\alpha x + 1,6.10^{-4})}{(2.10^{-3} - 1,6.10^{-4})} = 1,8.10^{-5} \Rightarrow \alpha x = 4,7.10^{-5} \quad (3)$$

$$(2) \Rightarrow K_a(C_2H_5COOH) = \frac{\alpha(\alpha x + 1,6.10^{-4})}{(1-\alpha)} = 1,3.10^{-5} \quad (4)$$

Thế αx từ (3) vào (4) $\Rightarrow$ $\alpha = 0,0591 \Rightarrow x = 79,52.10^{-5}$M

III. DỰ ĐOÁN ĐỊNH TÍNH CHIỀU HƯỚNG PHẢN ỨNG GIỮA CÁC CHẤT ĐIỆN LI

1. Nguyên tắc chung

Bản chất phản ứng giữa các chất điện li là phản ứng các ion. Về nguyên tắc, khi tham gia phản ứng các ion kết hợp với nhau để tạo thành các sản phẩm kết hợp mới tương ứng với giá trị xác định của hằng số cân bằng K của phản ứng:

Nếu K rất lớn thì phản ứng coi như xảy ra hoàn toàn.

Nếu K vô cùng bé thì coi như phản ứng không xảy ra.

2. Các trường hợp không có phản ứng xảy ra

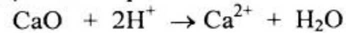
Khi các sản phẩm tạo thành là các chất điện li mạnh thì phản ứng không xảy ra vì các sản phẩm kết hợp sẽ phân li hoàn toàn trở lại thành các ion ban đầu.

Ví dụ: $NaCl + KNO_3 \rightarrow NaNO_3 + KCl$ (không xảy ra vì $NaNO_3$ và KCl sẽ phân li hoàn toàn thành các ion ban đầu: Na^+, K^+, NO_3^- và Cl^-)

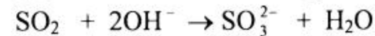
Các trường hợp có phản ứng xảy ra

a) Phản ứng tạo thành sản phẩm ít phân li

- Phản ứng tạo nước ít phân li:



$$CaO + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O$$



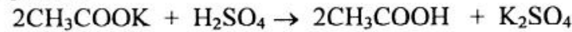
$$SO_2 + 2OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$$



$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

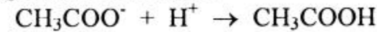
- Phản ứng tạo thành

+) Axit ít phân li:



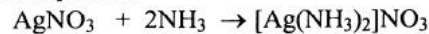
$$2CH_3COOK + H_2SO_4 \rightarrow 2CH_3COOH + K_2SO_4$$

Phương trình ion thu gọn:



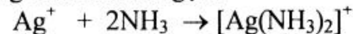
$$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$$

+) Phức chất ít phân li:



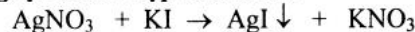
$$AgNO_3 + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]NO_3$$

Phương trình ion thu gọn:



$$Ag^+ + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$$

b) Phản ứng tạo thành hợp chất ít tan



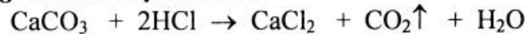
$$AgNO_3 + KI \rightarrow AgI\downarrow + KNO_3$$

Phương trình ion thu gọn



$$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow$$

c) Phản ứng kèm theo sự thoát khí



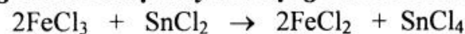
$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Phương trình ion thu gọn:



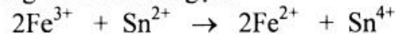
$$CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + CO_2\uparrow + H_2O$$

d) Phản ứng kèm theo sự thay đổi trạng thái oxi hoá



$$2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$$

Phương trình ion thu gọn:



$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Để đánh giá mức độ xảy ra giữa các phản ứng cần dựa vào các định luật cơ bản của hoá học: định luật hợp thức, bảo toàn nồng độ, bảo toàn điện tích, định luật tác dụng khối lượng,...

IV. CÁC ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN CỦA HÓA HỌC

1. Định luật hợp thức

a) Tọa độ phản ứng: đánh giá tiến triển của phản ứng.

$$\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \text{ hoặc } x = \frac{\Delta C_i}{\nu_i}$$

Độ biến đổi số mol Δn_i hoặc độ biến đổi nồng độ ΔC_i của mỗi chất tham gia phản ứng:

$$\Delta n_i = \xi.\nu_i \text{ hoặc } \Delta C_i = x.\nu_i$$

Hệ số hợp thức ν_i có giá trị âm đối với các chất phản ứng và có giá trị dương đối với các sản phẩm phản ứng.

Số mol các chất (n_i) hoặc nồng độ các chất (C_i) sau khi phản ứng xảy ra (hoàn toàn):

$$n_i = n_i^0 + \Delta n_i$$

$$C_i = C_i^0 + \Delta C_i$$

n_i^0: số mol chất trước khi có phản ứng xảy ra.

C_i^0: nồng độ chất trước phản ứng.

2. Định luật bảo toàn nồng độ ban đầu

Nồng độ ban đầu của một cấu tử bằng tổng nồng độ cân bằng của các dạng tồn tại của cấu tử khi cân bằng:

$$C_i = \Sigma[i]$$

3. Định luật bảo toàn điện tích

$$\Sigma[i]Z_i = 0$$

Z_i là điện tích (âm hoặc dương) của cấu tử i có nồng độ bằng [i].

4. Định luật tác dụng khối lượng

Đối với cân bằng: $aA + bB \rightleftarrows cC + dD \quad K_{(a)}$

$$K_{(a)} = \frac{(C)^c.(D)^d}{(A)^a.(B)^b} = \frac{[C]^c.f_C^c.[D]^d.f_D^d}{[A]^a.f_A^a.[B]^b.f_B^b}$$

(i): Chỉ hoạt độ của chất i; $K_{(a)}$: Hằng số cân bằng nhiệt động.

(i) = [i].f_i; f_i là hệ số hoạt độ của i.

Quy ước trạng thái tiêu chuẩn:

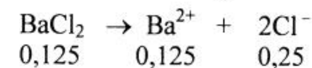
- Trong các dung dịch loãng hoạt độ của các phân tử dung môi bằng 1.
- Hoạt độ của các chất rắn nguyên chất hoặc các chất lỏng nguyên chất ở trạng thái cân bằng với dung dịch có hoạt độ bằng đơn vị.
- Hoạt độ của các chất khí ở trạng thái cân bằng với dung dịch bằng áp suất riêng phần của khí.
- Trong các dung dịch vô cùng loãng, hoạt độ của các ion và của các phân tử chất tan đều bằng nồng độ cân bằng.

Ví dụ 1: Cho biết nồng độ gốc, nồng độ ban đầu, nồng độ cân bằng của các chất thu được khi trộn 5,00ml $BaCl_2$ 0,200M với 3,00ml Na_2CrO_4 0,240M.

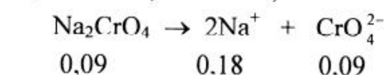
Giải

Nồng độ gốc C_0: $BaCl_2$ 0,200M; Na_2CrO_4 0,240M.

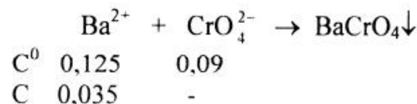
Nồng độ ban đầu: $C^0_{BaCl_2} = \frac{0,2.5}{8} = 0,125M$; $C^0_{Na_2CrO_4} = \frac{0,24.3}{8} = 0,090M$



$$\begin{array}{cccccc} BaCl_2 & \rightarrow & Ba^{2+} & + & 2Cl^- \\ 0,125 & & 0,125 & & 0,25 \end{array}$$



$$\begin{array}{cccccc} Na_2CrO_4 & \rightarrow & 2Na^+ & + & CrO_4^{2-} \\ 0.09 & & 0.18 & & 0.09 \end{array}$$



$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4\downarrow$$

C^0	0,125	0,09
C	0,035	-

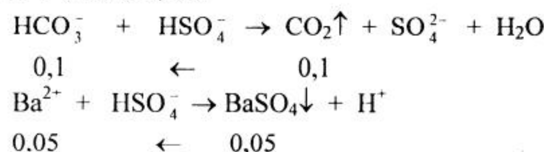
Bởi vì $BaCrO_4$ rất ít tan, trong khi hệ có Ba^{2+} dư nên có thể coi độ tan của $BaCrO_4$ là không đáng kể, vì vậy:

$[Ba^{2+}] = 0,035M$; $[Cl^-] = 0,250M$; $[Na^+] = 0,180M$

Ví dụ 2: Có 500ml dung dịch X chứa Ba^{2+}, HCO_3^-, Cl^- và Na^+. Cho 100ml dung dịch X tác dụng với lượng dư dung dịch $NaHSO_4$ thu được 11,65 gam kết tủa và 2,24 lít khí (đktc). Cho 100ml dung dịch X phản ứng với dung dịch $AgNO_3$ dư, xuất hiện 17,22 gam kết tủa. Nếu cô cạn 300ml dung dịch X còn lại thì thu được m gam chất rắn khan. Tính giá trị của m.

Giải

• 100 ml dung dịch X + $NaHSO_4$ dư:



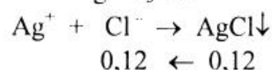
$$HCO_3^- + HSO_4^- \rightarrow CO_2\uparrow + SO_4^{2-} + H_2O$$

$$0,1 \leftarrow 0,1$$

$$Ba^{2+} + HSO_4^- \rightarrow BaSO_4\downarrow + H^+$$

$$0,05 \leftarrow 0,05$$

• 100 ml dung dịch X + $AgNO_3$ dư:



$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

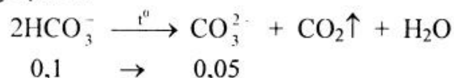
$$0,12 \leftarrow 0,12$$

Theo định luật bảo toàn điện tích:

$$n_{Na^+} + 2n_{Ba^{2+}} = n_{HCO_3^-} + n_{Cl^-}$$

$$\Rightarrow n_{Na^+} = n_{HCO_3^-} + n_{Cl^-} - 2n_{Ba^{2+}} = 0,1 + 0,12 - 2.0,05 = 0,12\,mol$$

Cô cạn 100 ml dung dịch X:



$$2HCO_3^- \xrightarrow{t^0} CO_3^{2-} + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$0,1 \rightarrow 0,05$$

$$\Rightarrow m_{\text{chất rắn}} = m_{Na^+} + m_{Ba^{2+}} + m_{CO_3^{2-}} + m_{Cl^-}$$

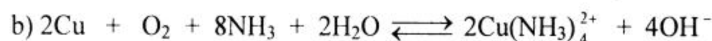
$$= 23.0,12 + 137.0,05 + 60.0,05 + 35,5.0,12 = 16,87\,gam$$

⇒ Cô cạn 300 ml dung dịch X sẽ thu được 16,87.3 = 50,61 gam.

Ví dụ 3: Viết biểu thức định luật tác dụng khối lượng cho các cân bằng sau:



a) $Cu^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$



b) $2Cu + O_2 + 8NH_3 + 2H_2O \rightleftharpoons 2Cu(NH_3)_4^{2+} + 4OH^-$

Giải

a) $$K_{(a)} = \frac{(NH_4^+)^2(Cu(OH)_2)}{(Cu^{2+})(NH_3)^2(H_2O)^2}$$

Coi $(Cu(OH)_2) = 1$ (chất rắn, được coi là nguyên chất); $(H_2O) = 1$ (dung môi, trong dung dịch loãng). Vậy:

$$K_{(a)} = \frac{(NH_4^+)^2}{(Cu^{2+})(NH_3)^2} = \frac{[NH_4^+]^2.f^2_{NH_4^+}}{[Cu^{2+}].f_{Cu^{2+}}.[NH_3]^2.f^2_{NH_3}}$$

Ở lực ion thấp, coi gần đúng $f_i = 1$, lúc đó:

$$K_{(a)} = \frac{[NH_4^+]^2}{[Cu^{2+}][NH_3]^2} = K_C$$

b)

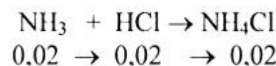
$$K_{(a)} = \frac{(Cu(NH_3)_4^{2+})^2(OH^-)^4}{(Cu)^2P_{O_2}(NH_3)^8(H_2O)^2} = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]^2[OH^-]^4f^2_{Cu(NH_3)_4^{2+}}.f^4_{OH^-}}{P_{O_2}[NH_3]^8f^8_{NH_3}}$$

Coi (Cu) = 1 (chất rắn); $(H_2O) = 1$ (dung môi). Nếu coi $f_i = 1$ thì

$$K_{(a)} = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]^2[OH^-]^4}{P_{O_2}[NH_3]^8} = K_C$$

Ví dụ 4: Cho 200ml dung dịch NH_3 0,1M tác dụng hết với 300ml dung dịch HCl 0,1M, thu được dung dịch X. Biết ở 25^0C, K_b của NH_3 là $10^{-4,76}$, bỏ qua sự phân li của H_2O. Tính giá trị pH của dung dịch X ở 25^0C.

Giải

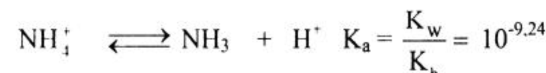


$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

$$0,02 \rightarrow 0,02 \rightarrow 0,02$$

$\Rightarrow n_{HCl}$ còn = 0,01 mol

Dung dịch X chứa: NH_4Cl 0,04M; HCl dư 0,02M



$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \quad K_a = \frac{K_w}{K_b} = 10^{-9,24}$$

	NH_4^+	NH_3	H^+
C	0,04	0	0,02
[ ]	(0,04 - x)	x	(0,02 + x)

Ta có:

$$K_a = \frac{(0,02+x)x}{0,04-x} = 10^{-9,24} \Rightarrow x = 1,15.10^{-9}M \Rightarrow [H^+] \approx 0,02M$$

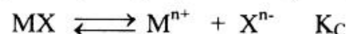
$\Rightarrow pH = -\lg 0,02 = 1,69$

V. ĐÁNH GIÁ GẦN ĐÚNG THÀNH PHẦN CÂN BẰNGCỦA DUNG DỊCH

Nguyên tắc chung:

1. Mô tả đầy đủ các cân bằng có thể xảy ra.
2. So sánh các hằng số cân bằng, nồng độ của các cấu tử để loại bỏ các cân bằng phụ. Lưu ý chỉ có thể so sánh các phản ứng cùng loại. Chẳng hạn, cùng phản ứng phân li đơn axit hay cùng phản ứng hoà tan kết tủa cùng loại phân tử (nhị tố, tam tố, ...).

3. Trong trường hợp đơn giản khi hệ chỉ có một cân bằng duy nhất thì có thể đánh giá gần đúng chiều hướng phản ứng dựa vào hằng số cân bằng K. Phản ứng xảy ra mạnh theo chiều thuận nếu K càng lớn và ngược lại. Trong trường hợp cần thiết có thể đánh giá định lượng bằng cách đánh giá nồng độ cân bằng của các chất phản ứng dựa vào biểu thức định luật tác dụng khối lượng.
4. Nếu hệ có một số cân bằng xảy ra đồng thời thì phải thiết lập phương trình liên hệ giữa đại lượng cần xác định với các dữ kiện đã cho dựa vào việc tổ hợp các biểu thức định luật cơ bản của hóa học. Giải tìm nghiệm từ đó suy ra thành phần cân bằng của dung dịch. Lưu ý đến cách giải phương trình khi tìm nghiệm. Chẳng hạn trong dung dịch MX C (mol/l) chỉ có cân bằng



$$MX \rightleftharpoons M^{n+} + X^{n-} \quad K_C$$

Theo định luật bảo toàn nồng độ đối với MX ta có:

$$C_{MX} = [M^{n+}] + [MX] = [X^{n-}] + [MX] = C$$

Hay $[MX] = C - [M^{n+}]$.

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng (coi $f_i = 1$) ta có:

$$K_C = \frac{[M^{n+}][X^{n-}]}{[MX]}$$

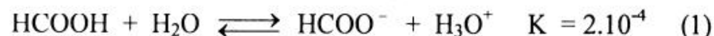
Đặt $[X^{n-}] = [M^{n+}] = x$

$\Rightarrow K = \dfrac{x^2}{C - x}$. Việc giải phương trình này cho phép đánh giá x và tính nồng độ cân bằng của các cấu tử trong dung dịch.

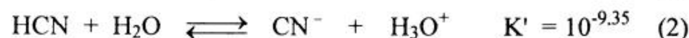
Nếu $x << C \Rightarrow$ có thể coi $C - x \approx C \Rightarrow x = \sqrt{K_C C}$

Trong trường hợp K_C lớn, nghĩa là phản ứng xảy ra mạnh theo chiều thuận thì ta nên đặt nồng độ cân bằng của cấu tử có nồng độ bé nhất ở vế trái của phương trình làm ẩn số (sử dụng định luật hợp thức).

Ví dụ 1: Trong dung dịch HCOOH, HCN có các quá trình:



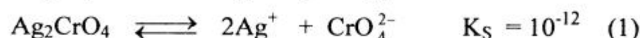
$$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+ \quad K = 2.10^{-4} \quad (1)$$



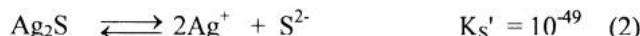
$$HCN + H_2O \rightleftharpoons CN^- + H_3O^+ \quad K' = 10^{-9,35} \quad (2)$$

Vì K >> K' nên trong dung dịch cân bằng (1) là quá trình chủ yếu.

Ví dụ 2: Trong dung dịch bão hoà Ag_2CrO_4 và Ag_2S



$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-} \quad K_S = 10^{-12} \quad (1)$$



$$Ag_2S \rightleftharpoons 2Ag^+ + S^{2-} \quad K_S' = 10^{-49} \quad (2)$$

Vì $K_S >> K_S'$ nên quá trình (1) là chủ yếu, nghĩa là nồng độ ion Ag^+ trong dung dịch chủ yếu là do Ag_2CrO_4 tan ra.

Ví dụ 3: Tính cân bằng trong dung dịch Fe^{3+} 0,010 M và Sn^{2+} 0,01 M ở pH = 0.

Biết phản ứng: $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$ có $K = 10^{21}$ (1)

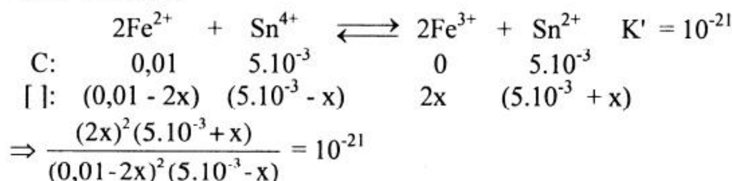
Phương pháp:

- *Cách 1: Vì K rất lớn nên coi phản ứng xảy ra hoàn toàn. Khi đó tính được thành phần giới hạn của các chất. Từ đó suy ra nồng độ cân bằng của các chất theo định luật tác dụng khối lượng.*
- *Cách 2: Do K rất lớn nên chọn ẩn số là vế trái của phương trình.*

Giải

Cách 1: Vì K rất lớn nên có thể coi như phản ứng xảy ra hoàn toàn. Do đó ta có thành phần giới hạn: $C_{Sn^{2+}} = 5.10^{-3}M$; $C_{Sn^{4+}} = 5.10^{-3}M$; $C_{Fe^{2+}} = 0,010M$.

Ta có cân bằng:



$$2Fe^{2+} + Sn^{4+} \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + Sn^{2+} \quad K' = 10^{-21}$$

C: 0,01 ; 5.10^{-3} ; 0 ; 5.10^{-3}

[ ]: (0,01 - 2x) ; $(5.10^{-3} - x)$; 2x ; $(5.10^{-3} + x)$

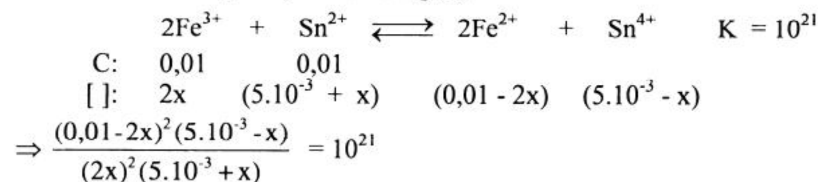
$$\Rightarrow \frac{(2x)^2(5.10^{-3}+x)}{(0,01-2x)^2(5.10^{-3}-x)} = 10^{-21}$$

Giả sử $x << 5.10^{-3} \Rightarrow x = 1,58.10^{-13}M << 5.10^{-3}M$ (chấp nhận giả sử)

Vậy thành phần dung dịch lúc cân bằng gồm:

$[Fe^{2+}] = 0,01M$; $[Fe^{3+}] = 3,16.10^{-13}M$; $[Sn^{4+}] = [Sn^{2+}] = 5.10^{-3}M$

Cách 2: Có thể tính trực tiếp từ cân bằng (1)



$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+} \quad K = 10^{21}$$

C: 0,01 ; 0,01

[ ]: 2x ; $(5.10^{-3} + x)$; (0,01 - 2x) ; $(5.10^{-3} - x)$

$$\Rightarrow \frac{(0,01-2x)^2(5.10^{-3}-x)}{(2x)^2(5.10^{-3}+x)} = 10^{21}$$

Coi $x << 5.10^{-3} \Rightarrow x = 1,58.10^{-13}M$ (thoả mãn)

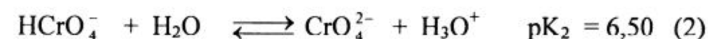
Ví dụ 4: Tính pH; $[CrO_4^{2-}]$; $[Cr_2O_7^{2-}]$ trong dung dịch

a) $K_2Cr_2O_7$ 0,010M

b) $K_2Cr_2O_7$ 0,010M + CH_3COOH 0,10M. $K_{CH_3COOH} = 1,8.10^{-5}$



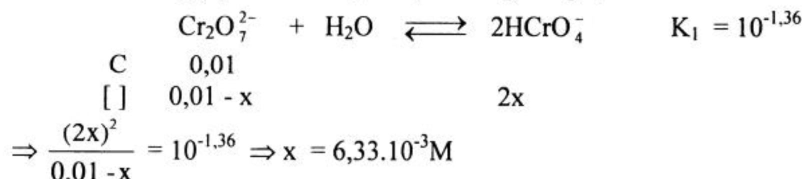
$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HCrO_4^- \quad pK_1 = 1,36 \quad (1)$$



$$HCrO_4^- + H_2O \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + H_3O^+ \quad pK_2 = 6,50 \quad (2)$$

Giải

a) Hai cân bằng (1) và (2) là cùng dạng phân li vì $pK_2 >> pK_1$ nên $K_1 >> K_2$ và có thể coi cân bằng (1) là cân bằng chủ yếu trong dung dịch:



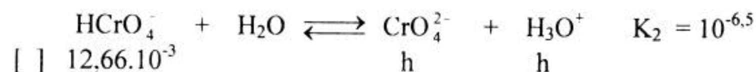
$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HCrO_4^- \quad K_1 = 10^{-1,36}$$

C: 0,01

[ ]: 0,01 - x ; 2x

$$\Rightarrow \frac{(2x)^2}{0,01-x} = 10^{-1,36} \Rightarrow x = 6,33.10^{-3}M$$

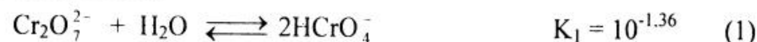
$\Rightarrow [HCrO_4^-] = 12{,}66.10^{-3}M; [Cr_2O_7^{2-}] = 3{,}67.10^{-3}M$



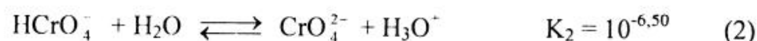
$$HCrO_4^- + H_2O \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + H_3O^+ \quad K_2 = 10^{-6,5}$$
$$[\ ] \quad 12{,}66.10^{-3} \qquad\qquad h \qquad h$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = [CrO_4^{2-}] = h = \sqrt{12{,}66.10^{-3}.10^{-6,5}} = 6{,}3.10^{-5} \Rightarrow pH = 4{,}20$$

b) Ta có các cân bằng:



$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HCrO_4^- \qquad K_1 = 10^{-1,36} \quad (1)$$



$$HCrO_4^- + H_2O \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + H_3O^+ \qquad K_2 = 10^{-6,50} \quad (2)$$



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \quad K_3 = 1{,}8.10^{-5} \quad (3)$$

Vì $K_1 >> K_3 > K_2$ nên cân bằng (1) vẫn là cân bằng chiếm ưu thế trong dung dịch. Như trong ý (a) ta tính được:

$$[HCrO_4^-] = 12{,}66.10^{-3}M; [Cr_2O_7^{2-}] = 3{,}7.10^{-3}M.$$

Đặt $[H_3O^+] = h \Rightarrow [CrO_4^{2-}] = \dfrac{K_2[HCrO_4^-]}{[H_3O^+]} = 12{,}66.10^{-9,5}h^{-1}$

$$\Rightarrow [CH_3COO^-] = \frac{C}{1 + K_3^{-1}h} = \frac{1{,}8.10^{-6}}{1{,}8.10^{-5} + h}$$

Theo định luật bảo toàn điện tích ta có:

$$[H_3O^+] - 2[Cr_2O_7^{2-}] - [HCrO_4^-] - 2[CrO_4^{2-}] - [CH_3COO^-] = 0$$

$$\Rightarrow h - 2.3{,}7.10^{-3} - 12{,}66.10^{-3} - 2.\frac{12{,}66.10^{-9,5}}{h} - \frac{1{,}8.10^{-6}}{1{,}8.10^{-5} + h} = 0$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = h = 1{,}34.10^{-3}M \Rightarrow pH = 2{,}87$$

$$\Rightarrow [CrO_4^{2-}] = \frac{12{,}66.10^{-9,5}}{1{,}34.10^{-3}} = 3.10^{-6}M$$

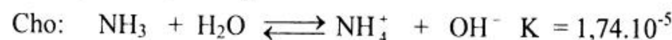
Ví dụ 5:

a) Cho $E^0_{O_2/H_2O} = 1{,}23V$; $pK_W = 14$; Hãy đánh giá $E^0_{O_2/OH^-}$ ở 25^0C.

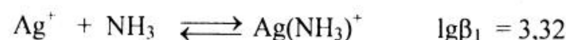
b) Hãy đánh giá khả năng hoà tan của Ag trong nước khi có không khí $E^0_{Ag^+/Ag} = 0{,}799V$

c) Có khả năng hoà tan 100mg Ag trong 100ml dung dịch NH_3 0,10M khi có không khí hay không?

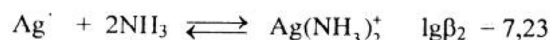
Cho:



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad K = 1{,}74.10^{-5}$$



$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+ \qquad lg\beta_1 = 3{,}32$$

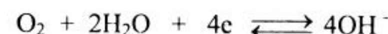


$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad lg\beta_2 = 7{,}23$$

Thành phần oxi trong không khí là 20,95%; Ag = 107,88.

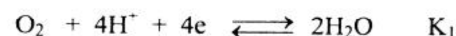
Giải

a) Để đánh giá E^0 của nửa phản ứng:

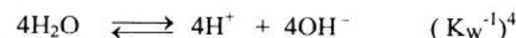


$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$$

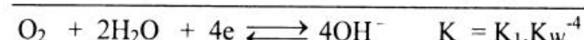
Cần tổ hợp các nửa phản ứng:



$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O \qquad K_1$$



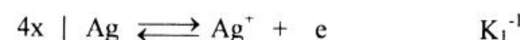
$$4H_2O \rightleftharpoons 4H^+ + 4OH^- \qquad (K_W^{-1})^4$$



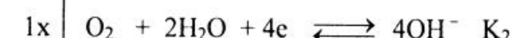
$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^- \qquad K = K_1.K_W^{-4}$$

$$\Rightarrow E_2^0 = E_1^0 - \frac{4}{4}0{,}059lg10^{-14} = 0{,}404\ V = E^0_{O_2/OH^-}$$

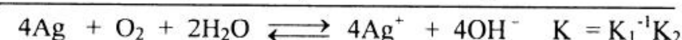
b)



$$4x \mid Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e \qquad K_1^{-1}$$



$$1x \mid O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^- \quad K_2$$



$$4Ag + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4Ag^+ + 4OH^- \quad K = K_1^{-1}K_2$$

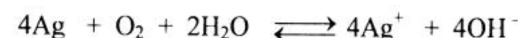
$$\Rightarrow K = 10^{\frac{4(E_2^0 - E_1^0)}{0{,}059}} = 10^{\frac{4(0{,}404 - 0{,}799)}{0{,}059}} = 10^{-26,78}$$

Do K rất bé, coi phản ứng hoàn toàn không xảy ra.

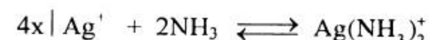
Chú ý: Trong bài toán trên ta không kể đến sự tạo phức hiđroxo AgOH hoặc sự tạo ra Ag_2O vì Ag hoà tan không đáng kể.

c) $n_{Ag} = 9{,}27.10^{-4}$ mol; $n_{NH_3} = 0{,}010$ mol. $P_{O_2} = 20{,}95\%.1$ at $= 0{,}2095$ at

Vì $n_{Ag} << n_{NH_3}$ nên Ag tan ra sẽ tồn tại dưới dạng phức $Ag(NH_3)_2^+$ là chủ yếu.



$$4Ag + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4Ag^+ + 4OH^-$$



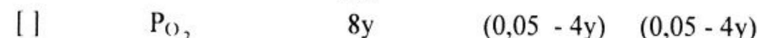
$$4x \mid Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$$



$$4Ag + O_2 + 2H_2O + 8NH_3 \rightleftharpoons 4Ag(NH_3)_2^+ + 4OH^- \quad K' = 138$$



$$C \qquad\qquad 0{,}1$$



$$[\ ] \quad P_{O_2} \qquad 8y \qquad (0{,}05 - 4y) \quad (0{,}05 - 4y)$$

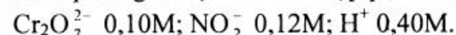
$$\Rightarrow \frac{(0{,}05 - 4y)^8}{0{,}2095(8y)^8} = 138 \Rightarrow y = 3{,}1.10^{-3} \Rightarrow [Ag(NH_3)_2^+] = 0{,}038\ M$$

Độ tan của Ag trong 100ml dung dịch NH_3 0,10M là $3{,}8.10^{-2}$ M. Nếu 100mg Ag tan hoàn toàn trong 100ml dung dịch NH_3 0,10 M thì $C_{Ag(NH_3)_2^+} = 9{,}27.10^{-4}$: 0,1 $= 9{,}27.10^{-3}$ M << $3{,}8.10^{-2}$ M. Vậy 100mg Ag tan hoàn toàn trong 100ml dung dịch NH_3 0.1M khi có mặt không khí.

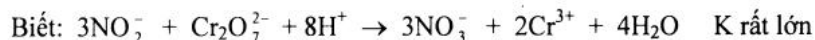
VI. THÀNH PHẦN GIỚI HẠN CỦA DUNG DỊCH

- Thành phần giới hạn là thành phần của hệ sau khi phản ứng xảy ra tương ứng với điều kiện ban đầu đã cho, tức là ứng với toạ độ phản ứng cực đại.
- Thành phần giới hạn cũng có thể là thành phần cân bằng nếu sau phản ứng chính các cấu tử của hệ không tham gia một tương tác hoá học nào.

Ví dụ 1: Tính thành phần giới hạn của hỗn hợp phản ứng gồm:



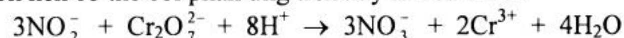
$$Cr_2O_7^{2-}\ 0{,}10M;\ NO_2^-\ 0{,}12M;\ H^+\ 0{,}40M.$$



Biết: $3NO_2^- + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 3NO_3^- + 2Cr^{3+} + 4H_2O$ K rất lớn

Giải

Vì K rất lớn nên có thể coi phản ứng trên xảy ra hoàn toàn



$$3NO_2^- + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 3NO_3^- + 2Cr^{3+} + 4H_2O$$

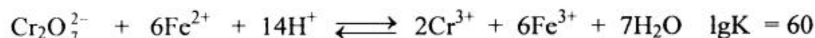
Ban đầu:	0,12	0,1	0,4	0	0
Phản ứng:	0,12	0,04	0,32	0,12	0,08
Còn:	0	0,06	0,08		

Thành phần giới hạn: $[Cr_2O_7^{2-}] = 0{,}06M$; $[H^+] = 0{,}08M$;



$$[NO_3^-] = 0{,}12M;\ [Cr^{3+}] = 0{,}08M$$

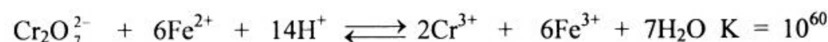
Ví dụ 2: Cho phản ứng oxi hoá Fe^{2+} bằng $Cr_2O_7^{2-}$ xảy ra như sau:



$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O \quad lgK = 60$$

Tính thành phần giới hạn của hỗn hợp gồm $K_2Cr_2O_7$ 0,01M, $FeSO_4$ 0,054M, $Fe_2(SO_4)_3$ 0,03M, H_2SO_4 0,5M. Coi H_2SO_4 phản ứng hoàn toàn.

Giải



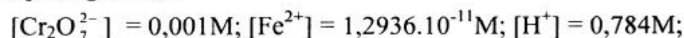
$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O \quad K = 10^{60}$$

C:	0,01	0,054	1	0	0,06
[ ]:	(0,001 + x)	6x	(0,874 + 14x)	(0,018 - 2x)	(0,114 - 6x)

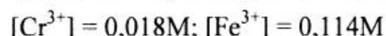
$$\Rightarrow \frac{(0{,}018-2x)^2(0{,}114-6x)^6}{(0{,}001+x)(6x)^6(0{,}874+14x)^{14}} = 10^{60}$$

Giả thiết x << 0,009 $\Rightarrow$ 6x = $1{,}2936.10^{-11}$ (thoả mãn)

Thành phần giới hạn:



$$[Cr_2O_7^{2-}] = 0{,}001M;\ [Fe^{2+}] = 1{,}2936.10^{-11}M;\ [H^+] = 0{,}784M;$$



$$[Cr^{3+}] = 0{,}018M;\ [Fe^{3+}] = 0{,}114M$$

VII. CÂN BẰNG AXIT - BAZƠ

1. Để đặc trưng tính thống nhất axit - bazơ của dung dịch người ta dùng chỉ số nồng độ ion hiđro, tức là âm logarit nồng độ ion hiđro.

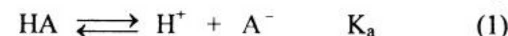
$$pH = -lg[H^+] \Rightarrow [H^+] = 10^{-pH}$$

Trong dung dịch thì $[H^+][OH^-] = 10^{-14} \rightarrow pH + pOH = 14$

2. Mỗi axit đều có một bazơ liên hợp tương ứng, axit càng mạnh thì bazơ liên hợp càng yếu và ngược lại. Đối với những axit mà hai nấc phân li đều cách nhau rất xa (độ 10^4 lần) thì có thể coi sự phân li của nấc thứ nhất đóng vai trò quyết định, và ta có thể tính nồng độ ion H^+ dựa vào nấc phân li thứ nhất.

3. Dung dịch đệm: Là dung dịch có khả năng điều chỉnh sao cho pH của hệ ít thay đổi bất kể quá trình hoá học có giải phóng hay thu nhận ion H^+ không. Dung dịch đệm thường là hỗn hợp của một axit yếu và bazơ liên hợp (ví dụ HCOOH và $HCOO^-$, HCO_3^- và CO_3^{2-}) hoặc có thể là dung dịch muối của các đa axit như $NaHCO_3$, kali hiđrophtalat, hay muối của axit yếu và bazơ yếu (NH_4CN, CH_3COONH_4).

Đối với hệ đệm gồm axit yếu HA (C_a mol/l) và bazơ liên hợp A^- (C_b mol/l):



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_a \qquad (1)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_W \qquad (2)$$

Nếu môi trường axit và $K_W << C_aK_a$ thì (1) là cân bằng chủ yếu trong dung dịch:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_a$$

C	C_a		C_b
[ ]	$(C_a - x)$	x	$(C_b + x)$

$$\Rightarrow [H^+] = x = K_a\frac{C_a - x}{C_b + x} \quad (3)$$

Nếu x << C_a và x << C_b thì (3) $\Rightarrow [H^+] = K_a\frac{C_a}{C_b} \Rightarrow pH = pK_a + lg\frac{C_b}{C_a}$

Tương tự nếu môi trường bazơ thì pH sẽ được tính theo phương trình (5) với điều kiện $K_bC_b >> K_W$.



$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad K_b \qquad (5)$$

C	C_b	C_a	
[ ]	$C_b - y$	$C_a + y$	y

$$\Rightarrow [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = K_b\frac{C_b - y}{C_a + y} \Rightarrow [H^+] = \frac{K_w}{K_b}.\frac{C_a + y}{C_b - y} = K_a\frac{C_a + y}{C_b - y}$$

Khi y << C_a và y << C_b thì $[H^+] = K_a\frac{C_a}{C_b} \Rightarrow pH = pK_a + lg\frac{C_b}{C_a}$

Như vậy, nếu $[H^+]$, $[OH^-] << C_a, C_b$ và $K_w << K_aC_a, K_bC_b$ thì ta có biểu thức tính gần đúng pH của dung dịch đệm như sau (công thức Henderson - Hasselbalch):

$$[H^+] = K_a\frac{[HA]}{[A^-]} \approx K_a\frac{C_a}{C_b}$$

$$pH = pK_a + lg\frac{C_b}{C_a}$$

4. ĐỊNH LUẬT BẢO TOÀN PROTON (ĐIỀU KIỆN PROTON)

Nếu chọn một trạng thái nào đó của dung dịch làm chuẩn hay còn gọi là mức không (MK) (hoặc gọi là trạng thái quy chiếu) thì tổng nồng độ proton mà các cấu tử ở mức không giải phóng ra bằng tổng nồng độ proton mà các cấu tử thu vào để đạt đến trạng thái cân bằng.

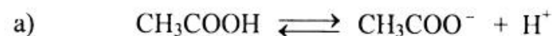
Hay nói cách khác: Nồng độ cân bằng của proton có trong dung dịch bằng hiệu giữa tổng nồng độ proton giải phóng ra và tổng nồng độ proton thu vào từ mức không.

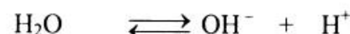
Mức không có thể là trạng thái ban đầu, trạng thái giới hạn hoặc một trạng thái tùy chọn nào đó. Nhưng thường chọn trạng thái trong đó nồng độ của cấu tử chiếm ưu thế làm mức không để việc tính toán đơn giản hơn.

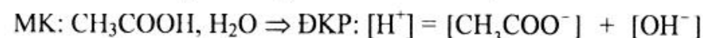
Ví dụ 1: Viết biểu thức điều kiện proton đối với các dung dịch sau:

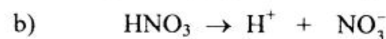
a) Dung dịch CH_3COOH.
b) Dung dịch HNO_3 + $NaHSO_4$.
c) Dung dịch KOH + NH_3.
d) Dung dịch CH_3COOH C_1 (mol/l) + CH_3COONa C_2 (mol/l).
e) Dung dịch Na_2SO_3.
f) Dung dịch $NaHCO_3$.
g) Dung dịch H_2SO_4 C (mol/l).

Giải

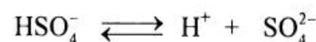

a) $CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$

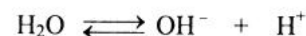

$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$

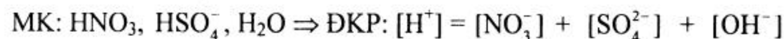

MK: $CH_3COOH, H_2O \Rightarrow$ ĐKP: $[H^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-]$

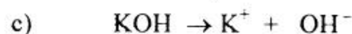

b) $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$

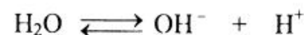

$NaHSO_4 \rightarrow Na^+ + HSO_4^-$

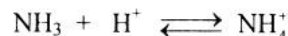

$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$

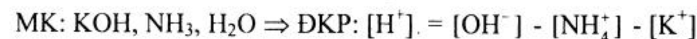

$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$

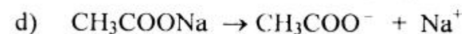

MK: $HNO_3, HSO_4^-, H_2O \Rightarrow$ ĐKP: $[H^+] = [NO_3^-] + [SO_4^{2-}] + [OH^-]$

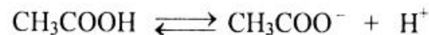

c) $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$

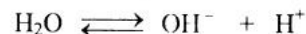

$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$

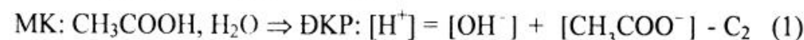

$NH_3 + H^+ \rightleftarrows NH_4^+$

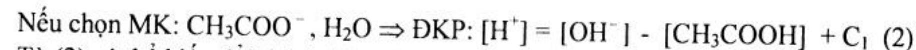

MK: $KOH, NH_3, H_2O \Rightarrow$ ĐKP: $[H^+] = [OH^-] - [NH_4^+] - [K^+]$


d) $CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$

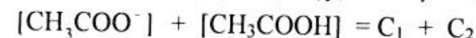

$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$

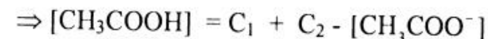

$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$

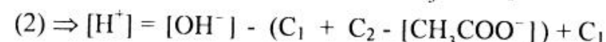

MK: $CH_3COOH, H_2O \Rightarrow$ ĐKP: $[H^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-] - C_2$ (1)

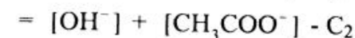

Nếu chọn MK: $CH_3COO^-, H_2O \Rightarrow$ ĐKP: $[H^+] = [OH^-] - [CH_3COOH] + C_1$ (2)

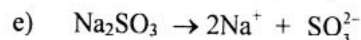
Từ (2) có thể biến đổi thành (1). Thật vậy, theo định luật bảo toàn nồng độ:

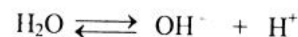

$[CH_3COO^-] + [CH_3COOH] = C_1 + C_2$

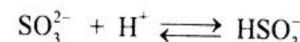

$\Rightarrow [CH_3COOH] = C_1 + C_2 - [CH_3COO^-]$

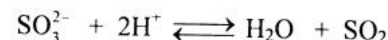

$(2) \Rightarrow [H^+] = [OH^-] - (C_1 + C_2 - [CH_3COO^-]) + C_1$


$= [OH^-] + [CH_3COO^-] - C_2$

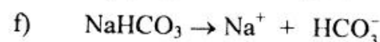

e) $Na_2SO_3 \rightarrow 2Na^+ + SO_3^{2-}$

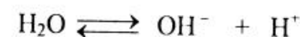

$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$

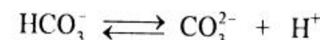

$SO_3^{2-} + H^+ \rightleftarrows HSO_3^-$

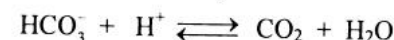

$SO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows H_2O + SO_2$

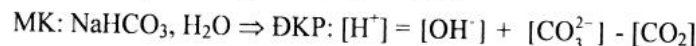

MK: $SO_3^{2-}, H_2O \Rightarrow$ ĐKP: $[H^+] = [OH^-] - [HSO_3^-] - 2[SO_2]$


f) $NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^-$

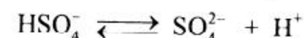

$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$


$HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H^+$

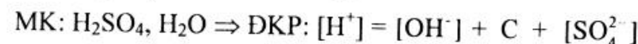

$HCO_3^- + H^+ \rightleftarrows CO_2 + H_2O$


MK: $NaHCO_3, H_2O \Rightarrow$ ĐKP: $[H^+] = [OH^-] + [CO_3^{2-}] - [CO_2]$


g) $H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$

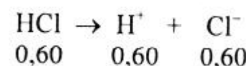

$HSO_4^- \rightleftarrows SO_4^{2-} + H^+$

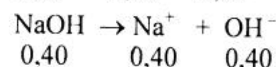

$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$


MK: $H_2SO_4, H_2O \Rightarrow$ ĐKP: $[H^+] = [OH^-] + C + [SO_4^{2-}]$

Ví dụ 2: Trộn 30,00ml dung dịch HCl 1,00M với 20,00ml dung dịch NaOH 1,00M. Xác định thành phần giới hạn của hỗn hợp và viết biểu thức điều kiện proton.

Giải

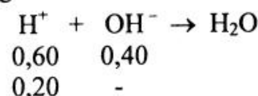

$$C_{HCl} = \frac{1,0.30,00}{50,00} = 0,60M$$


$$C_{NaOH} = \frac{1,0.20,00}{50,00} = 0,40M$$

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$
0,60 0,60 0,60

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$
0,40 0,40 0,40

Phản ứng:



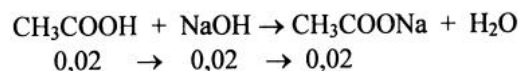
$$H^+ \ + \ OH^- \rightarrow H_2O$$
0,60   0,40
0,20   -

Thành phần giới hạn gồm: H^+ 0,20M; Na^+ 0,40M; Cl^- 0,60M

MK: H^+, $H_2O \Rightarrow$ ĐKP: $[H^+] = C_{H^+} + [OH^-] = 0,20 + [OH^-]$

Ví dụ 3: Cho 200 ml dung dịch CH_3COOH 0,1M tác dụng hết với 300 ml dung dịch NaOH 0,1M, thu được dung dịch X. Biết ở 25^0C, K_a của CH_3COOH là $10^{-4,75}$. Tính giá trị pH của dung dịch X ở 25^0C.

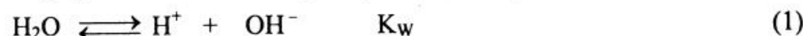
Giải



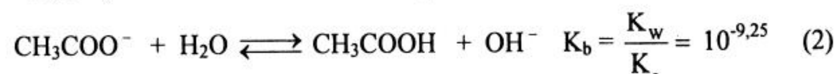
$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$
$$0,02 \rightarrow 0,02 \rightarrow 0,02$$

$\Rightarrow n_{NaOH}$ còn = 0,03 - 0,02 = 0,01 mol

Dung dịch X chứa: NaOH 0,02M; CH_3COONa 0,04M



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_W \qquad (1)$$



$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^- \quad K_b = \frac{K_W}{K_a} = 10^{-9,25} \qquad (2)$$

Do $CK_b = 4.10^{-11,25} >> K_W = 10^{-14}$ nên có thể coi (2) là cân bằng chủ yếu trong dung dịch.



$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^- \quad K_b = \frac{K_W}{K_a} = 10^{-9,25}$$



C	0,04	0	0,02
[ ]	(0,04 - x)	x	(0,02 + x)

Ta có:

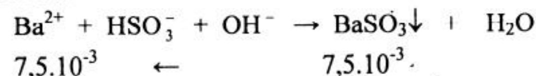
$$\frac{(0,02+x)x}{0,04-x} = 10^{-9,25} \Rightarrow x = 1,12.10^{-9}M \Rightarrow [OH^-] \approx 0,02M$$

$\Rightarrow pH = 14 - pOH = 14 + lg0,02 = 12,3$

Ví dụ 4: Dung dịch X chứa các ion: Ba^{2+}, K^+, HSO_3^- và NO_3^-. Cho 1/2 dung dịch X phản ứng với dung dịch NaOH (dư), thu được 1,6275 gam kết tủa. Cho 1/2 dung dịch X còn lại phản ứng với dung dịch HCl (dư) sinh ra 0,28 lít SO_2 (đktc). Mặt khác, nếu cho dung dịch X tác dụng với 300ml dung dịch $Ba(OH)_2$ có pH = 13 thì thu được 500ml dung dịch có pH là bao nhiêu?

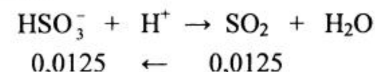
Giải

• 1/2X + NaOH dư:



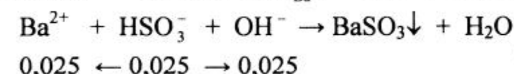
$$Ba^{2+} + HSO_3^- + OH^- \rightarrow BaSO_3\downarrow + H_2O$$
$$7,5.10^{-3} \leftarrow 7,5.10^{-3}$$

• 1/2X + HCl dư:



$$HSO_3^- + H^+ \rightarrow SO_2 + H_2O$$
$$0,0125 \leftarrow 0,0125$$

• X + $Ba(OH)_2$: $n_{OH^-} = 0,03$ (mol) ; $n_{Ba^{2+}} = 0,015 + 2.0,0075 = 0,03$(mol)



$$Ba^{2+} + HSO_3^- + OH^- \rightarrow BaSO_3\downarrow + H_2O$$
$$0,025 \leftarrow 0,025 \rightarrow 0,025$$

$$\Rightarrow n_{OH^-} = 0,03 - 0,025 = 0,005 \text{ (mol)} \Rightarrow [OH^-] = \frac{0,005}{0,5} = 0,01M$$

$\Rightarrow pH = 14 - pOH = 14 + lg0,01 = 12$

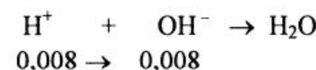
Ví dụ 5: Cho a lít dung dịch KOH có pH = 12,0 vào 8,00 lít dung dịch HCl có pH = 3,0 thu được dung dịch Y có pH = 11,0. Tính giá trị của a.

Giải

$n_{OH^-} = 0,01a$ (mol) ; $n_{H^+} = 0,001.8 = 0,008$ (mol).

Dung dịch thu được có pH = 11,0 > 7 $\Rightarrow H^+$ hết, OH^- còn

$\Rightarrow n_{OH^-}$ còn $= 10^{-3}(a + 8)$

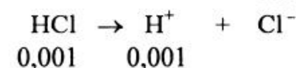


$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$
$$0,008 \rightarrow 0,008$$

$\Rightarrow n_{OH^-}$ còn $= 10^{-3}(a + 8) = 0,01a - 0,008 \Rightarrow a = 1,78$ lít

Ví dụ 6: Dung dịch X gồm CH_3COOH 1M ($K_a = 1,75.10^{-5}$) và HCl 0,001M. Tính giá trị pH của dung dịch X.

Giải



$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$
$$0,001 \quad 0,001$$

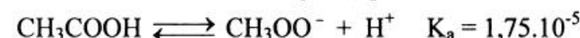


$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3OO^- + H^+ \quad K_a = 1,75.10^{-5}$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_W = 10^{-14}$$

Do $CK_a = 1,75.10^{-5} >> K_W$ nên có thể bỏ qua sự phân li của H_2O.



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3OO^- + H^+ \quad K_a = 1,75.10^{-5}$$



C	1	0	10^{-3}
[ ]	(1- x)	x	$(10^{-3} + x)$

$$K_a = \frac{x(10^{-3} + x)}{1 - x} = 1,75.10^{-5} \Rightarrow x = 3,705.10^{-3}M$$

$\Rightarrow [H^+] = 10^{-2,327}M \Rightarrow pH = -lg[H^+] = 2,327$

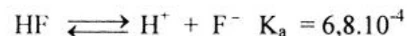
Ví dụ 7: Cho hằng số axit $K_{HF} = 6,8.10^{-4}$. Hỗn hợp dung dịch X chứa HF 0,1M và NaF 0,1M có pH là bao nhiêu?

Giải

Các cân bằng xảy ra trong dung dịch:

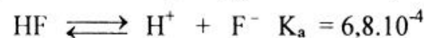


$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_W = 10^{-14}$$

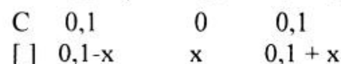


$$HF \rightleftharpoons H^+ + F^- \quad K_a = 6,8.10^{-4}$$

Do $C_{HF}K_a >> K_W$ nên có thể bỏ qua sự phân li của H_2O.



$$HF \rightleftharpoons H^+ + F^- \quad K_a = 6,8.10^{-4}$$



	HF	H^+	F^-
C	0,1	0	0,1
[ ]	0,1-x	x	0,1 + x

$$\frac{x(0,1+x)}{0,1-x} = 6,8.10^{-4} \Rightarrow x = 6,71.10^{-4}\ M \Rightarrow pH = -lg6,71.10^{-4} = 3,173$$

Ví dụ 8: Trộn 100ml dung dịch hỗn hợp gồm H_2SO_4 0,05M và HNO_3 0,1M với 100ml dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,2M, thu được dung dịch X. Tính pH của dung dịch X.

Giải

$$n_{H^+} = 2n_{H_2SO_4} + n_{HNO_3} = 0,02\,(mol)\,;\ n_{OH^-} = 2n_{Ba(OH)_2} = 0,04\,(mol)$$



$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

$$0,02 \rightarrow 0,02$$

$$\Rightarrow n_{OH^-}\ (\text{dư}) = 0,04 - 0,02 = 0,02\ (mol) \Rightarrow [OH^-] = \frac{0,02}{0,2} = 0,1\ M$$

$$\Rightarrow pH = 14 - pOH = 13$$

Ví dụ 9: Hoà tan một hợp kim Ba - K chứa 63,72% Ba (về khối lượng) vào nước được 200ml dung dịch X và 4,48 lít khí (đktc).

a) Cho khí CO_2 hấp thụ từ từ vào 1/2 dung dịch X. Vẽ đồ thị biểu diễn sự biến thiên số mol kết tủa theo thể tích CO_2 (đktc) bị hấp thụ sau đây: 0,025 mol ; 0,05 mol ; 0,1 mol ; 0,15 mol ; 0,175 mol.

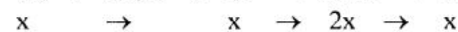
b) Thêm 12 gam NaH_2PO_4 vào 1/2 dung dịch X. Sau khi các phản ứng xảy ra hoàn toàn thu được 100 ml dung dịch Y. Tính pH của dung dịch Y. Cho H_3PO_4 có $K_{a1} = 7,5.10^{-3}$; $K_{a2} = 6,2.10^{-8}$; $K_{a3} = 4,8.10^{-13}$ và $K_{S\,Ba_3(PO_4)_2} = 10^{-22,5}$.

Giải

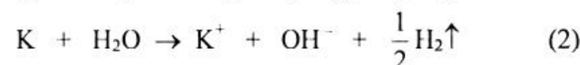
a)



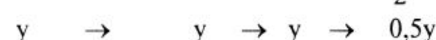
$$Ba + 2H_2O \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^- + H_2\uparrow \quad (1)$$



$$x \rightarrow x \rightarrow 2x \rightarrow x$$



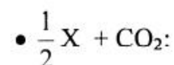
$$K + H_2O \rightarrow K^+ + OH^- + \frac{1}{2}H_2\uparrow \quad (2)$$



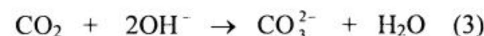
$$y \rightarrow y \rightarrow y \rightarrow 0,5y$$

Ta có hệ: $\begin{cases} x + 0,5y = 0,2 \\ \dfrac{137x}{137x + 39y} = \dfrac{63,72}{100} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,1\,(mol) \\ y = 0,2\,(mol) \end{cases}$

$$\Rightarrow \sum n_{OH^-} = 2x + y = 0,4\ mol$$



• $\frac{1}{2}X + CO_2$:

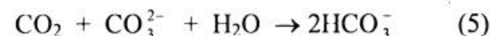


$$CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O \quad (3)$$



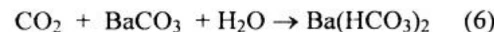
$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow \quad (4)$$

Nếu CO_2 dư:



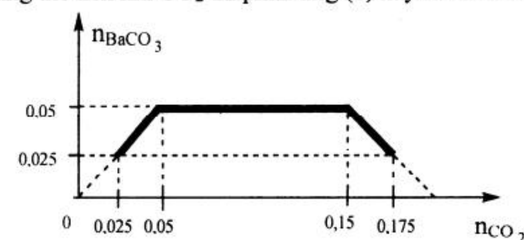
$$CO_2 + CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2HCO_3^- \quad (5)$$

Sau đó:



$$CO_2 + BaCO_3 + H_2O \rightarrow Ba(HCO_3)_2 \quad (6)$$

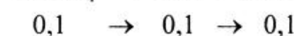
Ta nhận thấy số mol kết tủa tăng dần theo số mol CO_2 cho tới giá trị 0,05 mol; sau đó không đổi cho tới $n_{CO_2} = 0,15$ mol vì lúc đó phản ứng (6) chưa xảy ra. Nếu tiếp tục tăng thể tích khí CO_2 thì phản ứng (6) xảy ra và kết tủa $BaCO_3$ tan dần.



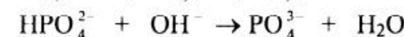
b) $n_{H_2PO_4^-} = n_{NaH_2PO_4} = \frac{12}{120} = 0,1\,(mol)$



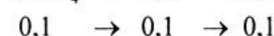
$$H_2PO_4^- + OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$$



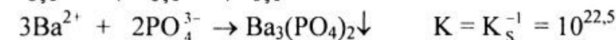
$$0,1 \rightarrow 0,1 \rightarrow 0,1$$



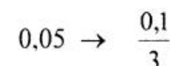
$$HPO_4^{2-} + OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + H_2O$$



$$0,1 \rightarrow 0,1 \rightarrow 0,1$$



$$3Ba^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Ba_3(PO_4)_2\downarrow \quad K = K_S^{-1} = 10^{22,5}$$

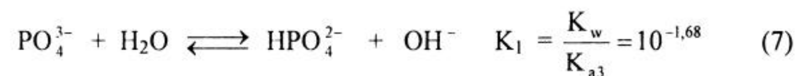


$$0,05 \rightarrow \frac{0,1}{3}$$

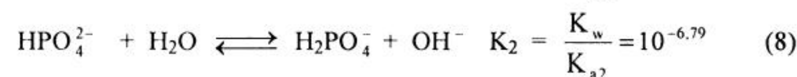
Vì K rất lớn nên có thể coi phản ứng trên xảy ra hoàn toàn.

Dung dịch Y chứa: K^+, Na^+ và PO_4^{3-} : $0,1 - \frac{0,1}{3} = \frac{0,2}{3}$ (mol)

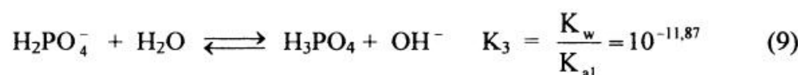
$$\Rightarrow [PO_4^{3-}] = \frac{0,2}{3.0,1} = \frac{2}{3}M$$



$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^- \quad K_1 = \frac{K_w}{K_{a3}} = 10^{-1,68} \quad (7)$$



$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^- \quad K_2 = \frac{K_w}{K_{a2}} = 10^{-6,79} \quad (8)$$

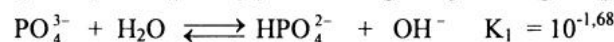


$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^- \quad K_3 = \frac{K_w}{K_{a1}} = 10^{-11,87} \quad (9)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_W = 10^{-14} \quad (10)$$

Do $K_1 >> K_2 >> K_3 >> K_W$ nên (7) là cân bằng chủ yếu trong dung dịch Y.



$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^- \quad K_1 = 10^{-1,68}$$



$$C \quad \frac{2}{3} \qquad 0 \qquad 0$$



$$[\,] \quad (\frac{2}{3} - x) \qquad x \qquad x$$

$$\Rightarrow \frac{x^2}{(\frac{2}{3} - x)} = 10^{-1,68} \Rightarrow x = 0,108\ M = [OH^-]$$

$\Rightarrow pH = 14 - pOH = 14 + \lg 0,108 = 13,03$

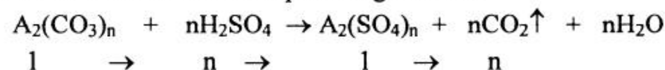
Ví dụ 10: Hoà tan một muối cacbonat kim loại A bằng lượng vừa đủ dung dịch H_2SO_4 9,8% (loãng) thu được dung dịch muối sunfat có nồng độ 11,54%.

a) Xác định công thức của muối cacbonat.

b) Nung 0,42 gam muối cacbonat kim loại A trên trong bình kín không chứa không khí đến phản ứng hoàn toàn, thu được khí X. Hấp thụ hết lượng khí này vào 1 lít dung dịch chứa K_2CO_3 0,01M và KOH 0,011M. Sau khi kết thúc các phản ứng thu được 1 lít dung dịch Y. Tính pH và cân bằng trong dung dịch Y. Cho biết: K_{a1} (H_2CO_3) = $10^{-6,35}$; K_{a2} (H_2CO_3) = $10^{-10,33}$.

Giải

a) Để đơn giản ta cho 1 mol muối cacbonat phản ứng với axit.



$$A_2(CO_3)_n + nH_2SO_4 \rightarrow A_2(SO_4)_n + nCO_2\uparrow + nH_2O$$
$$1 \rightarrow n \rightarrow 1 \rightarrow n$$

$$\Rightarrow m_{dd\,H_2SO_4} = \frac{98n.100}{9,8} = 1000n\,(gam)$$

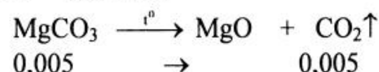
$$\Rightarrow m_{dd\,muối\,sunfat} = (2A + 60n) + 1000n - 44n = (2A + 1016n)\ gam$$

$$\Rightarrow C\%_{A_2(SO_4)_n} = \frac{2A + 96n}{2A + 1016n} = \frac{11,54}{100} \Rightarrow A = 12n \Rightarrow n = 2 \text{ và } A = 24\ (Mg)$$

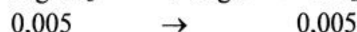
$\Rightarrow$ Công thức của muối cacbonat: $MgCO_3$

b) $n_{MgCO_3} = \frac{0,42}{84} = 0,005\,mol$; $n_{K_2CO_3} = 0,01.1 = 0,01\,mol$;

$n_{KOH} = 0,011.1 = 0,011$ mol



$$MgCO_3 \xrightarrow{t^o} MgO + CO_2\uparrow$$

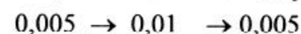


$$0,005 \rightarrow 0,005$$

Khí X là CO_2



$$CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$



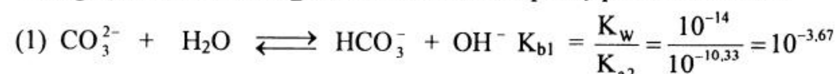
$$0,005 \rightarrow 0,01 \rightarrow 0,005$$

$\Rightarrow n_{OH^-}$ còn $= 0,011 - 0,01 = 0,001$ mol

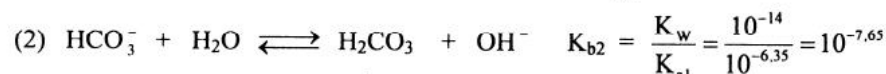
$\Rightarrow \Sigma n_{CO_3^{2-}} = 0,01 + 0,005 = 0,015$ mol

TPGH của dung dịch Y: OH^-: 10^{-3}M; CO_3^{2-}: $1,5.10^{-2}$M; K^+: 0,031M

Dung dịch có môi trường kiềm nên có thể bỏ qua sự phân li của nước.

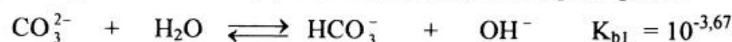


$$(1)\ CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \quad K_{b1} = \frac{K_W}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-10,33}} = 10^{-3,67}$$



$$(2)\ HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \quad K_{b2} = \frac{K_W}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-6,35}} = 10^{-7,65}$$

Do $K_{b1} >> K_{b2}$ nên có thể coi (1) là cân bằng chủ yếu trong dung dịch.



$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \quad K_{b1} = 10^{-3,67}$$



$$C \quad 1,5.10^{-2} \qquad 0 \qquad 10^{-3}$$
$$[\,] \quad (1,5.10^{-2} - x) \qquad x \qquad (10^{-3} + x)$$

Theo định luật tác dụng khối lượng ta có:

$$\frac{x(10^{-3} + x)}{1,5.10^{-2} - x} = 10^{-3,67} \Rightarrow x = 1,284.10^{-3}\ M$$

Vậy: $[OH^-] = 10^{-3} + 1,284.10^{-3} = 2,284.10^{-3}M$

$\Rightarrow pH = 14 - pOH = 14 + \lg 2,284.10^{-3} = 11,36$

$[HCO_3^-] = 1,284.10^{-3}M$; $[CO_3^{2-}] = 1,371.10^{-2}M$;

$$[H_2CO_3] = \frac{10^{-7,65}.1,284.10^{-3}}{2,284.10^{-3}} = 5,62.10^{-8,65}M$$

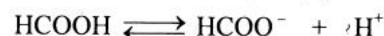
Ví dụ 11: Cho một mẫu thử axit fomic HCOOH có nồng độ 0,1M. K_a (HCOOH) = $1,77.10^{-4}$

a) Tính pH của dung dịch của HCOOH.

b) Cho vào mẫu thử trên một lượng axit sunfuric cùng thể tích thấy PH giảm 0,344 so với khi chưa cho axit sunfuric vào. Tính nồng độ của dung dịch H_2SO_4 cần dùng. Biết rằng K_{a2} (H_2SO_4) = $1,2.10^{-2}$. Giả thiết khi pha trộn thể tích dung dịch mới thu được bằng tổng thể tích các dung dịch ban đầu.

Giải

a) $CK_a >> K_W$ nên có thể bỏ qua sự phân li của nước.



$$HCOOH \rightleftharpoons HCOO^- + H^+$$



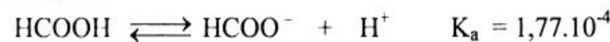
$$C \quad 0,1$$
$$[\,] \quad 0,1 - x \qquad x \qquad x$$

$$\Rightarrow \frac{x^2}{0,1-x} = 1,77.10^{-4} \Rightarrow x = 4,12.10^{-3}M = [H^+] \Rightarrow pH = 2,385$$

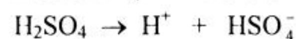
b) Giả sử lấy 1 lít dung dịch H_2SO_4 x mol/l trộn với 1 lít HCOOH trên thì được dung dịch mới có pH = 2,385 - 0,344 = 2,051

$$C_{HCOOH} = 0,05M;\quad C_{H_2SO_4} = 0,5x\ M$$

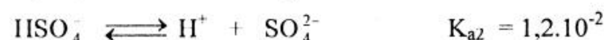
Phương trình điện li



$$HCOOH \rightleftharpoons HCOO^- + H^+ \qquad K_a = 1,77.10^{-4}$$



$$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$$



$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-} \qquad K_{a2} = 1,2.10^{-2}$$

Theo ĐLBT diện tích ta có:

$$[H^+] - [HCOO^-] - [HSO_4^-] - 2[SO_4^{2-}] = 0 \qquad (*)$$

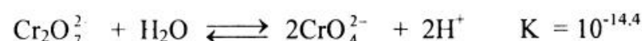
Mà $[H^+] = 10^{-2,051}$ M $\Rightarrow [HCOO^-] = \dfrac{C_{HCOOH}K_a}{K_a + [H^+]} = 9,76.10^{-4}$ M;

$$C_{HSO_4^-} = C_{H_2SO_4} = 0,5x\ M$$

$$\Rightarrow [SO_4^{2-}] = \frac{C_{HSO_4^-}K_{a2}}{K_{a2} + [H^+]} = 0,2872x;\ [HSO_4^-] = \frac{C_{HSO_4^-}[H^+]}{K_{a2} + [H^+]} = 0,2128x$$

Thay vào (*) ta tìm được: $x = 1,0056.10^{-2}$ M.

Ví dụ 12: Ion $Cr_2O_7^{2-}$ bị thuỷ phân trong nước:

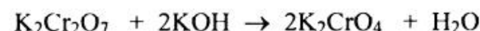


$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+ \qquad K = 10^{-14,4}$$

Thêm KOH vào dung dịch $K_2Cr_2O_7$ để nồng độ $K_2Cr_2O_7$ và KOH ban đầu bằng 0,1 M. Tính pH của dung dịch thu được.

Giải

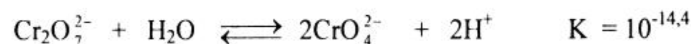
Ta có:



$$K_2Cr_2O_7 + 2KOH \rightarrow 2K_2CrO_4 + H_2O$$

C	0,1	0,1	
[ ]	0,05	0,1	0,1

Sau đó:



$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+ \qquad K = 10^{-14,4}$$

C	0,05	0,1	
[ ]	(0,05 - 0,5x)	(0,1 + x)	x

$$\Rightarrow \frac{(0,1+x)^2x^2}{0,05-0,5x} = 10^{-14,4} \Rightarrow x = 1,41.10^{-7}M \Rightarrow pH = 6,85$$

Ví dụ 13: Cho dung dịch CH_3COOH 0,1M ($K_a = 1,58.10^{-5}$).

a) Cần phải thêm bao nhiêu mol CH_3COOH vào 1 lít dung dịch đó để α giảm đi một nửa. Tính pH của dung dịch mới.

b) Nếu 0,05 mol HCl vào 1 lít CH_3COOH 0,1 M thì pH của dung dịch là bao nhiêu? Nếu chỉ thêm 10^{-3} mol thì pH lại bằng bao nhiêu?

Giải



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \qquad K_a = 1,58.10^{-5}$$

C	0,1		
[ ]	0,1(1 - α)	0,1α	0,1α

$$\Rightarrow \frac{0,1\alpha^2}{1-\alpha} = 1,58.10^{-5} \Rightarrow \alpha = 1,25.10^{-2}$$

Để độ điện li α giảm đi một nửa: $\alpha' = \dfrac{\alpha}{2} = 6,25.10^{-3}$

Gọi x là số mol CH_3COOH thêm vào $\Rightarrow C_{CH_3COOH} = 0,1 + x$

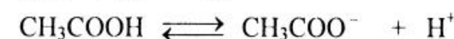
$$\frac{(0,1+x)\alpha'^2}{1-\alpha'} = 1,58.10^{-5} \Rightarrow x = 0,3\ mol$$

$pH = -\lg[H^+] = -\lg(0,4.6,25.10^{-3}) = 2,6$

b) HCl được thêm vào bằng 0,05 M



$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

C	0,1		0,05
[ ]	0,1 - x	x	0,05 + x

$$\Rightarrow \frac{(0,05+x)x}{0,1-x} = 1,58.10^{-5} \Rightarrow x = 3,16.10^{-5}M \Rightarrow pH = 1,3$$

Nếu chỉ thêm 10^{-3} mol HCl $\Rightarrow \dfrac{(0,001+x)x}{0,1-x} = 1,58.10^{-5} \Rightarrow x = 8,5.10^{-4}M$

$\Rightarrow pH = -\lg(0,001 + 8,5.10^{-4}) = 2,73$

Ví dụ 14: Dung dịch A có chứa CH_3COOH 0,1M và HCOOH x (M). Xác định x để hỗn hợp này có pH = 2,72. Biết $K_{HCOOH} = 1,8.10^{-4}$; $K_{CH_3COOH} = 1,8.10^{-5}$.

Giải

Ta có $pH = 2,72 \Rightarrow [H^+] = 10^{-2,72}M$

$$[CH_3COOH] = \frac{0,1.10^{-2,72}}{1,8.10^{-5} + 10^{-2,72}} = 0,09M$$

$\Rightarrow [CH_3COO^-] = 0,1 - 0,099 = 0,001M$

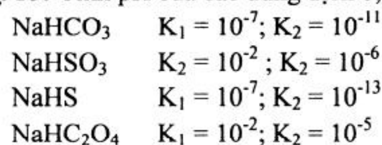
Phương trình trung hoà điện: (bỏ qua $[OH^-]$ bên cạnh $[H^+]$)

$$[H^+] - [CH_3COO^-] - [HCOO^-] = 0$$

$$\Rightarrow [HCOO^-] = 10^{-2,72} - 10^{-3} = 9,05.10^{-4}M$$

$$\Rightarrow [HCOO^-] = \frac{1,84.10^{-4}x}{1,84.10^{-4} + 10^{-2,72}} = 9,05.10^{-4} \Rightarrow x = 0,01M$$

Ví dụ 15: Tính pH của các dung dịch 0,1M của các chất sau:



$NaHCO_3$ $K_1 = 10^{-7}$; $K_2 = 10^{-11}$

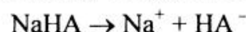
$NaHSO_3$ $K_2 = 10^{-2}$; $K_2 = 10^{-6}$

$NaHS$ $K_1 = 10^{-7}$; $K_2 = 10^{-13}$

$NaHC_2O_4$ $K_1 = 10^{-2}$; $K_2 = 10^{-5}$

Giải

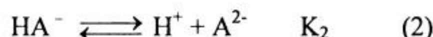
Nhận xét: Đây là bài toán về cân bằng trong dung dịch muối axit. Nhìn chung các muối axit (trừ $NaHSO_4$) có tính chất lưỡng tính. Để lập biểu thức tính pH ta xét trường hợp tổng quát sau:



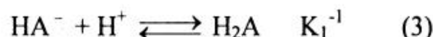
$NaHA \rightarrow Na^+ + HA^-$



$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ K_W (1)



$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}$ K_2 (2)



$HA^- + H^+ \rightleftharpoons H_2A$ K_1^{-1} (3)

Việc tính toán cân bằng trong dung dịch muối axit trong trường hợp tổng quát cũng dựa vào việc tổ hợp các định luật tác dụng khối lượng, bảo toàn nồng độ, bảo toàn điện tích theo cách thông thường.

Phương trình trung hoà điện:

$$[Na^+] + [H^+] - [OH^-] - [HA^-] - 2[A^{2-}] = 0$$

Sau khi thay các đại lượng riêng rẽ:

$$[Na^+] = C;\ [H^+] = h\ ;\ [OH^-] = \frac{K_w}{h};\ [HA^-] = \frac{CK_1h}{h^2 + K_1h + K_1K_2};$$

$$[A^{2-}] = \frac{CK_1K_2}{h^2 + K_1h + K_1K_2}$$

Vào phương trình trên và tổ hợp lại ta có phương trình 1 ẩn đối với h:

$$h^4 + (K_1 + C)h^3 + (K_1K_2 - K_W)h^2 - (K_1K_W + CK_1K_2)h - K_WK_1K_2 = 0$$

Đối với trường hợp thường gặp khi $[H^+]$, $[OH^-] << C$ nghĩa là $h << C$;

$\frac{K_w}{h} << C$ hay $K_W << Ch$ thì $h^4 << Ch^3$; $K_WK_1K_2 << CK_1K_2h$; $Ch^3 >> K_Wh^2$

Phương trình trên được đơn giản hoá thành:

$$(K_1 + C)h^2 + K_1K_2h - (K_1K_W + CK_1K_2) = 0$$

Từ đây ta rút ra: $h = \sqrt{\frac{CK_1K_2 + K_1K_W}{C + K_1}}$

Đối với trường hợp $K_1 << C \Rightarrow C + K_1 \approx C$

$$h = \sqrt{K_1K_2 + \frac{K_1K_W}{C}}$$

Nếu $K_W << CK_2$ tức là cân bằng (2) chiếm ưu thế hơn cân bằng (1) thì

$$h = \sqrt{\frac{CK_1K_2}{C + K_1}}$$

Nếu $CK_2 << K_W$ tức là cân bằng (1) chiếm ưu thế hơn so với cân bằng (2) thì

$$h = \sqrt{\frac{K_1K_W}{C + K_1}}$$

Trở lại bài toán trên:

- Đối với dung dịch $NaHCO_3$ 0,1M; C = 0,1 M >> $K_1 = 10^{-7}$

$$h = \sqrt{K_1K_2 + \frac{K_1K_W}{C}} = \sqrt{10^{-18} + \frac{10^{-21}}{0,1}} = 1,005.10^{-9}M$$

$\Rightarrow$ pH = 8,99

- Đối với dung dịch $NaHSO_3$ 0,1M; $CK_2 >> K_W$

$$h = \sqrt{\frac{K_1K_W}{C + K_1}} = \sqrt{\frac{10^{-9}}{0,1 + 10^{-2}}} = 9,53.10^{-5}M \Rightarrow pH = 4,02$$

- Đối với dung dịch NaHS; C = 0,1M >> $K_1 = 10^{-7}$;

$$h = \sqrt{K_1K_2 + \frac{K_1K_W}{C}} = \sqrt{10^{-20} + \frac{10^{-21}}{0,1}} = 1,41.10^{-10} \Rightarrow pH = 9,85$$

- Đối với dung dịch $NaHC_2O_4$ 0,1M; $CK_2 = 10^{-6} >> K_W$

$$h = \sqrt{\frac{CK_1K_2}{C + K_1}} = \sqrt{\frac{10^{-8}}{0,1 + 10^{-2}}} = 3,01.10^{-4}M \Rightarrow pH = 3,52$$

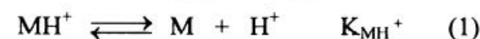
Ví dụ 16: Tính pH của dung dịch $(NH_4)_2CO_3$ 10^{-3}M. Cho $K_{NH_4^+} = 5,5.10^{-10}$; $K_1(H_2CO_3) = 10^{-6,35}$; $K_2(H_2CO_3) = 10^{-10,33}$.

Giải

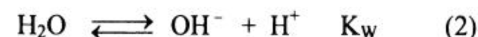
Nhận xét: Đây là bài toán tính pH trong dung dịch muối của axit và bazơ yếu. Ta xét trường hợp tổng quát sau:



$MHA \rightarrow MH^+ + A^-$



$MH^+ \rightleftharpoons M + H^+$ K_{MH^+} (1)



$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$ K_W (2)



$A^- + H^+ \rightleftharpoons HA$ K_{HA}^{-1} (3)

Phương trình trung hoà điện:

$$[H^+] - [OH^-] + [MH^+] - [A^-] = 0$$

Ta có: $[H^+] = h$; $[OH^-] = \frac{K_W}{h}$; $[MH^+] = \frac{Ch}{h + K_{MH^+}}$; $[A^-] = \frac{CK_{HA}}{h + K_{HA}}$

Thay vào phương trình trên ta được:

$$h - \frac{K_W}{h} + \frac{Ch}{h + K_{MH^+}} - \frac{CK_{HA}}{h + K_{HA}} = 0$$

$\Rightarrow h^4 + (K_{MH^+} + K_{HA} + C)h^3 + (K_{MH^+}K_{HA} - K_W)h^2 - (K_{MH^+}K_W + K_{HA}K_W + CK_{HA}K_{MH^+})h - K_WK_{MH^+}K_{HA} = 0$

Thông thường $h << C$; $\frac{K_w}{h} << C$ hay $K_W << Ch$ thì $h^4 << Ch^3$;

$K_WK_{MH^+}K_{HA} << CK_{HA}K_{MH^+}h$; $Ch^3 >> K_Wh^2$; $K_{MH^+}K_{HA}h^2 << CK_{HA}K_{MH^+}h$

Phương trình trên được đơn giản hoá thành:

$$(K_{MH^+} + K_{HA} + C)h^2 - (K_{MH^+}K_W + K_{HA}K_W + CK_{HA}K_{MH^+}) = 0$$

$$\Rightarrow h = \sqrt{\frac{CK_{HA}K_{MH^+} + K_{MH^+}K_W + K_{HA}K_W}{K_{HA} + K_{MH^+} + C}}$$

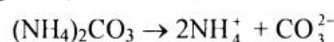
Trong trường hợp $C >> K_{MH^+}$ và $C >> K_{HA}$

$$\Rightarrow h = \sqrt{K_{HA}K_{MH^+} + \frac{K_{MH^+}K_W}{C} + \frac{K_{HA}K_W}{C}}$$

Nếu $K_W << CK_{HA}$ và $K_W << CK_{MH^+}$

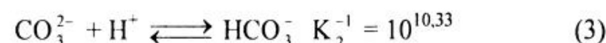
$$\Rightarrow h = \sqrt{K_{HA}K_{MH^+}}$$

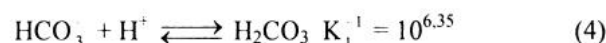
Quay trở lại bài toán trên:











Do $K_2 << K_1$ nên ta có thể bỏ qua quá trình (4). Ở đây CK_2 và $CK_{NH_4^+}$ không lớn hơn nhiều so với K_W nên việc tính toán gần đúng sẽ kém chính xác.

Nhưng K_2, $K_{NH_4^+} << C$ nên

$$\Rightarrow h = \sqrt{K_2K_{NH_4^+} + \frac{K_{NH_4^+}K_W}{C} + \frac{K_2K_W}{C}} = 1,78.10^{-10} \Rightarrow pH = 9,85$$

Nếu tính gần đúng thì $pH = \frac{pK_{NH_4^+} + pK_2}{2} = 9,8$

B. BÀI TẬP

1. Trộn 50ml dung dịch HCl 0,12M với 50ml dung dịch NaOH 0,1M. Tính pH của dung dịch thu được?

2. Tính nồng độ cân bằng của các ion H^+ và CH_3COO^- có trong dung dịch CH_3COOH 0,1M và độ điện li của dung dịch đó. Biết hằng số axit $K_a = 1,8.10^{-5}$.

3. Có dung dịch NH_3 0,01M; hằng số bazơ của NH_3 là $K_b = 1,8.10^{-5}$. Nếu trong 100ml dung dịch trên có hoà tan 0,535 gam NH_4Cl thì độ pH của dung dịch là bao nhiêu?

4. Tính pH của dung dịch thu được khi hấp thụ hết 0,01 mol khí CO_2 vào 200ml dung dịch NaOH 0,05M. Biết axit cacbonic có $pK_{a1} = 6,35$; $pK_{a2} = 10,33$.

5. A là dung dịch Na_2CO_3 0,1M; B là dung dịch chứa Na_2CO_3 0,1M và $KHCO_3$ 0,1M và C là dung dịch $KHCO_3$ 0,1M.

a) Tính thể tích khí CO_2 (đktc) thoát ra khi cho từ từ từng giọt đến hết 50ml dung dịch HCl 0,1M vào 100ml dung dịch A và khi cho hết 100ml dung dịch B vào 200ml dung dịch HCl 0,1M.

b) Xác định số mol các chất có trong dung dịch thu được khi thêm 100ml dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,1M vào 150ml dung dịch C.

c) Tính pH của các dung dịch A và C, biết axit cacbonic có

$pK_1 = 6,35$ và $pK_2 = 10,33$.

d) Đề nghị phương pháp nhận biết các anion có trong dung dịch B.

6. Tính pH của dung dịch thu được khi trộn lẫn 50ml dung dịch NH_4Cl 0,2M với 75ml dung dịch NaOH 0,1M. Biết $K_b(NH_3) = 1,8.10^{-5}$.

7. Trộn lẫn 7ml dung dịch NH_3 1M và 3ml dung dịch HCl 1M thu được dung dịch A. Thêm 0,001 mol NaOH vào dung dịch A thu được dung dịch B.

a) Xác định pH của các dung dịch A và B. Biết $K_b(NH_3) = 1,8.10^{-5}$.

b) So với dung dịch A, giá trị pH của dung dịch B đã có sự thay đổi lớn hay nhỏ? Nguyên nhân của sự biến đổi lớn hay nhỏ đó là gì?

8. Hòa tan 0,01 mol PCl_3 vào nước thu được 1 lít dung dịch X. Tính pH và thành phần cân bằng của dung dịch X. Cho hằng số axit của H_3PO_3 là: $K_{a1} = 1,6.10^{-2}$; $K_{a2} = 7,0.10^{-7}$.

9. Dung dịch X có chứa: 0,07 mol Na^+; 0,02 mol SO_4^{2-} và x mol OH^-. Dung dịch Y có chứa ClO_4^-, NO_3^- và y mol H^+; tổng số mol ClO_4^- và NO_3^- là 0,04. Trộn X và Y được 100ml dung dịch Z. Tính độ pH của dung dịch Z.

10. Đánh giá sự biến đổi pH của dung dịch đệm B gồm NH_3 0,080M và NH_4Cl 0,06M sau khi thêm 0,0010 mol HCl vào 1lít dung dịch B. Cho $K_{NH_4^+} = 10^{-9,24}$.

11. a) Tính pH của dung dịch A gồm HCOOH 0,1M và CH_3COOH 1M.

b) Pha loãng dung dịch A bằng nước cất để thể tích dung dịch CH_3COOH sau khi pha loãng gấp 10 lần thể tích ban đầu. Tính pH của dung dịch CH_3COOH sau khi pha loãng. Biết $K_1(HCOOH) = 1,8.10^{-4}$; $K_2(CH_3COOH) = 1,8.10^{-5}$.

12. Cho 0,01 mol NH_3; 0,1 mol CH_3NH_2 và 0,11 mol HCl vào nước thì được 1 lít dung dịch. Tính pH của dung dịch thu được.

Cho $pK_{NH_4^+} = 9,24$; $pK_{CH_3NH_3^+} = 10,6$; $pK_W = 14$.

13. Có axit cloaxetic ($ClCH_2COOH$) (0,01M, $K_a = 1,4.10^{-3}$) và axit tricloaxetic (CCl_3COOH) (0,01M, $K_a = 0,2$).

a) Tính pH của hai dung dịch axit này.

b) Người ta muốn trộn hai dung dịch này đến khi đạt được pH = 2,3. Hỏi tỉ lệ thể tích các axit cần cho sự trộn này là bao nhiêu?

14. a) Tính pH của dung dịch Na_2A 0,022M.

b) Tính độ điện li của ion A^{2-} trong dung dịch Na_2A 0,022M khi có mặt NH_4HSO_4 0,001M. Cho:

$$pK_{a(HSO_4^-)} = 2,00;\ pK_{a(NH_4^+)} = 9,24;\ pK_{a1(H_2A)} = 5,3;\ pK_{a2(H_2A)} = 12,60.$$

15. a) Tính độ điện li của dung dịch CH_3NH_2 0,010M.

b) Độ điện li thay đổi ra sao khi

- Pha loãng dung dịch ra 50 lần.
- Khi có mặt NaOH 0,0010M.
- Khi có mặt CH_3COOH 0,0010M.
- Khi có mặt HCOONa 1,00M.

Biết: $CH_3NH_2 + H^+ \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ \quad K = 10^{10,64}$

$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \quad K = 10^{-4,76}$

16. Dung dịch bão hòa H_2S có nồng độ 0,100 M. Hằng số axit của H_2S: $K_1 = 10^{-7}$ và $K_2 = 1,3.10^{-13}$.

a) Tính nồng độ ion sunfua trong dung dịch H_2S 0,100 M khi điều chỉnh pH = 2,0.

b) Một dung dịch A chứa các cation Mn^{2+}, Co^{2+}, và Ag^+ với nồng độ ban đầu của mỗi ion đều bằng 0,010 M. Hoà tan H_2S vào A đến bão hoà và điều chỉnh pH = 2,0 thì ion nào tạo kết tủa.

Cho: $K_{S(MnS)} = 2,5.10^{-10}; K_{S(CoS)} = 4,0.10^{-21}; K_{S(Ag_2S)} = 6,3.10^{-50}$.

17. a) Cho biết độ điện li của dung dịch axit HA 0,1M là 13,1%. Tính pK_a.

b) Độ điện li thay đổi như thế nào nếu pha loãng dung dịch HA gấp 100 lần? Kết luận.

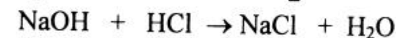
18. Tính cân bằng trong dung dịch thu được sau khi trộn 20,00ml dung dịch NH_3 $1,5.10^{-3}$M với 40,00ml dung dịch HCl $7,5.10^{-4}$M. Cho $K_{NH_4^+} = 10^{-9,24}$.

19. Tính số gam axit tactric $H_2C_4H_4O_6$ cần lấy để khi hòa tan vào 25,00ml dung dịch NaOH 0,100M thì pH của dung dịch thu được là 3,71 (bỏ qua sự thay đổi thể tích). Cho $H_2C_4H_4O_6$ có hằng số phân li axit $K_{a1} = 10^{-3,04}$; $K_{a2} = 10^{-4,37}$.

20. Tính số ml dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ 0,050M cần phải thêm vào 100,00 ml dung dịch Na_2S 0,100M để pH của hệ giảm 0,76 đơn vị. Cho H_2S có $K_{a1} = 10^{-7,02}$; $K_{a2} = 10^{-12,90}$ và NH_4^+ có $K_a = 10^{-9,24}$; HSO_4^- có $K_a' = 10^{-2}$.

C. HƯỚNG DẪN GIẢI

1. $C_{HCl} = \frac{0,12}{2} = 0,06M$; $C_{NaOH} = \frac{0,1}{2} = 0,05M$

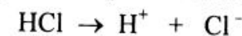


$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$

C 0,05 0,06

[ ] - 0,01

Dung dịch thu được có chứa: NaCl, HCl



$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

0,01 0,01

$\Rightarrow pH = -lg[H^+] = 2$

2. $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \quad K_a = 1,8.10^{-5}$

C 0,1

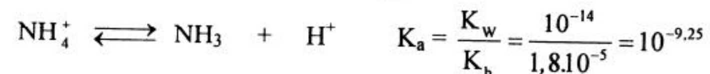
[ ] 0,1 - x x x

$\Rightarrow \frac{x^2}{0,1-x} = 1,8.10^{-5} \Rightarrow x = 1,33.10^{-3}M \Rightarrow [H^+] = [CH_3COO^-] = 1,33.10^{-3}M$

Độ điện li:

$$\alpha = \frac{x}{C} = \frac{1,33.10^{-3}}{0,1} = 1,33.10^{-2}\ (1,33\%)$$

3. $n_{NH_4Cl} = \frac{0,536}{53,5} = 0,01M \Rightarrow C_{NH_4Cl} = \frac{0,01}{0,1} = 0,1M$



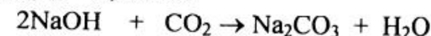
$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \qquad K_a = \frac{K_W}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8.10^{-5}} = 10^{-9,25}$

C 0,1 0,01

[ ] 0,1 - x 0,01 + x x

$\Rightarrow \frac{x(0,01+x)}{0,1-x} = 10^{-9,25} \Rightarrow x = 10^{-8,25}M \Rightarrow pH = -lg[H^+] = 8,25$

4. $n_{NaOH} = 0,2.0,05 = 0,01$ mol



$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$

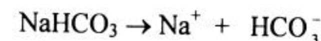
0,01 → 0,005 → 0,005



$CO_2 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow 2NaHCO_3$

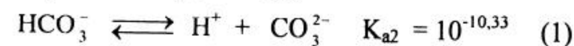
0,005 → 0,005 → 0,01

Dung dịch thu được là dung dịch $NaHCO_3$ $\frac{0,01}{0,2} = 0,05M$.



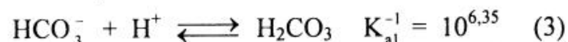
$NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^-$

0,05 0,05 0,05



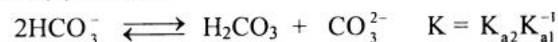
$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \quad K_{a2} = 10^{-10,33} \quad (1)$


$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \qquad K_W = 10^{-14} \qquad (2)$$


$$HCO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_2CO_3 \qquad K_{a1}^{-1} = 10^{6,35} \qquad (3)$$

Do $CK_{a2} = 5.10^{-12,33} = 10^{-11,63} >> K_W$ nên ta có thể bỏ qua cân bằng (2) bên cạnh (1).

Tổ hợp (1) và (3) ta được:


$$2HCO_3^- \rightleftarrows H_2CO_3 + CO_3^{2-} \qquad K = K_{a2}K_{a1}^{-1}$$

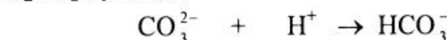
	$2HCO_3^-$	H_2CO_3	CO_3^{2-}
C	0,05		
[ ]	(0,05 - 2x)	x	x

$$\Rightarrow \frac{x}{0,05-2x} = \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_{a2}}{[H^+]} = \sqrt{K_{a2}K_{a1}^{-1}} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

$$\Rightarrow pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{6,35+10,33}{2} = 8,34$$

5.

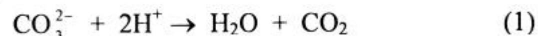
a) Cho từ từ từng giọt đến hết 50ml dung dịch HCl 0,1M vào 100ml dung dịch Na_2CO_3 0,1M thì

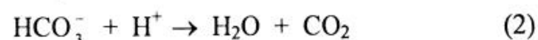

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$$

	CO_3^{2-}		H^+
Ban đầu:	0,01		0,005
Phản ứng:	0,005	←	0,005
Còn:	0,005		0

Do CO_3^{2-} dư nên không có giai đoạn tạo $CO_2 \Rightarrow V_{CO_2} = 0$.

Cho hết 100ml dung dịch Na_2CO_3 0,1M và $KHCO_3$ 0,1M vào 200ml dung dịch HCl 0,1M:


$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2 \qquad (1)$$


$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2O + CO_2 \qquad (2)$$

Vì $2n_{CO_3^{2-}} + n_{HCO_3^-} > n_{H^+}$ nên H^+ phản ứng hết.

Giả sử (1) xảy ra trước thì ta có $n_{CO_2} = \frac{1}{2}n_{H^+} = 0,01$ mol

Giả sử (2) xảy ra trước thì từ (1) và (2) ta có $n_{CO_2} = 0,015$ mol

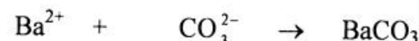
Thực tế (1) và (2) đồng thời xảy ra nên:

$$0,224 \text{ lít} = 0,01.22,4 < V_{CO_2} < 0,015.22,4 = 0,336 \text{ lít}$$

b) Thêm 100ml dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,1M vào 150ml dung dịch $KHCO_3$ 0,1M


$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

HCO_3^-	OH^-	CO_3^{2-}
0,015	0,02	
0,015	0,015	
0	0,005	0,015

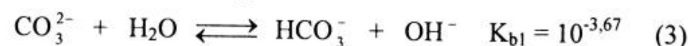

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3$$

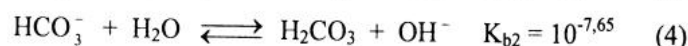
Ba^{2+}	CO_3^{2-}
0,01	0,015
0,01	0,01
0	0,005

Dung dịch còn 0,005 mol KOH và 0,005 mol K_2CO_3

$$\Rightarrow C_{KOH} = \frac{0,005}{0,25} = 0,02M\,;\; C_{K_2CO_3} = \frac{0,005}{0,25} = 0,02M.$$

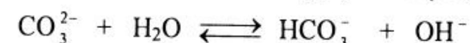
Dung dịch A có các cân bằng:


$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^- \qquad K_{b1} = 10^{-3,67} \qquad (3)$$


$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^- \qquad K_{b2} = 10^{-7,65} \qquad (4)$$


$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \qquad K_W = 10^{-14} \qquad (5)$$

Vì $K_{b1} >> K_{b2} >> K_W$ nên cân bằng (1) là chủ yếu.


$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

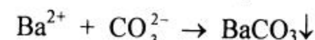
	CO_3^{2-}	HCO_3^-	OH^-
C	0,02		0,02
[ ]	0,02 - x	x	0,02 + x

$$\Rightarrow K_{b1} = \frac{x(0,02+x)}{0,02-x} = 10^{-3,67}$$

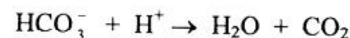
$$\Rightarrow x^2 + 4.10^{-2}x - 2.10^{-5,67} = 0$$

$$\Rightarrow x = 1,066.110^{-4}M \Rightarrow [OH^-] = 10^{-1,7}M \Rightarrow pH = 12,3$$

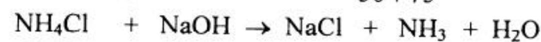
c) Trích mẫu thử, thêm $BaCl_2$ dư vào mẫu thử thấy xuất hiện kết tủa trắng (tan trong axit), như vậy mẫu thử có CO_3^{2-}.


$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow$$

Lọc tách kết tủa, thêm HCl vào dung dịch nước lọc thấy sủi bọt khí không màu (làm đục nước vôi trong), vậy dung dịch có HCO_3^-

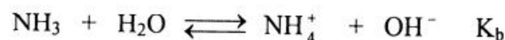

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2O + CO_2$$

6. $C_{NH_4Cl} = \frac{50.0,2}{50+75} = 0,08M\,;\; C_{NaOH} = \frac{75.0,1}{50+75} = 0,06M$


$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NaCl + NH_3 + H_2O$$

NH_4Cl		$NaOH$		NH_3
0,06	←	0,06	→	0,06

$$\Rightarrow C_{NH_4Cl} \text{ còn} = 0,08 - 0,06 = 0,02M$$


$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \qquad K_b$$

	NH_3	NH_4^+	OH^-
C	0,06	0,02	
[ ]	0,06 – x	0,02 + x	x

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(0,02+x)x}{0,06-x} = 1,8.10^{-5}$$

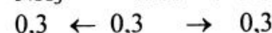
$\Rightarrow x^2 + (0,02 + 1,8.10^{-5})x - 1,08.10^{-6} = 0 \Rightarrow x = 5,38.10^{-5}M$

$\Rightarrow [OH^-] = 5,38.10^{-5}M \Rightarrow pH = 14 - pOH = 14 + lg5,38.10^{-5} = 9,73$

7.

a) $C_{NH_3} = \frac{7.1}{7+3} = 0,7M$; $C_{HCl} = \frac{3.1}{7+3} = 0,3M$


$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$


$0,3 \leftarrow 0,3 \rightarrow 0,3$

$\Rightarrow C_{NH_3}$ còn $= 0,7 - 0,3 = 0,4M$

TPGH của A: NH_3 0,4M, NH_4^+ 0,3M và Cl^-.


$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad K_b$


C 0,4 0,3

[ ] (0,4 - x) (0,3 + x) x

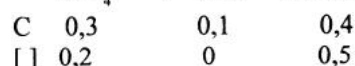
$$K_b = \frac{x(0,3+x)}{(0,4-x)} = 1,8.10^{-5} \Rightarrow x^2 + (0,3 + 1,8.10^{-5})x - 7,2.10^{-6} = 0$$

$\Rightarrow x = 2,4.10^{-5}M$

$\Rightarrow [OH^-] = 2,4.10^{-5}M \Rightarrow pH = 14 - pOH = 14 + lg(2,4.10^{-5}) = 9,4$

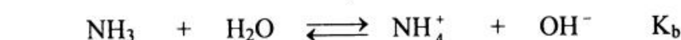
Khi thêm 0,001 mol NaOH vào dung dịch A có phản ứng:


$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$


C 0,3 0,1 0,4

[ ] 0,2 0 0,5

TPGH của B: NH_3 0,5M; NH_4^+ 0,3M; Na^+ và Cl^-.


$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad K_b$


C 0,5 0,2

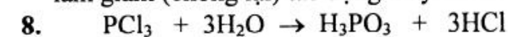
[ ] (0,5 - x) (0,2 + x) x

$$K_b = \frac{x(0,2+x)}{(0,5-x)} = 1,8.10^{-5} \Rightarrow x \approx 4,5.10^{-5}M$$

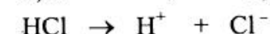
$\Rightarrow [OH^-] = 4,5.10^{-5}M \Rightarrow pH = 14 - pOH = 14 + lg(4,5.10^{-5}) = 9,65$

b) Sự khác biệt giá trị pH của dung dịch B so với dung dịch A là không lớn, do trong dung dịch A tồn tại một cân bằng axit – bazơ, cân bằng này có khả năng làm giảm (chống lại) tác động thay đổi nồng độ axit (H^+) hoặc bazơ (OH^-).

8.

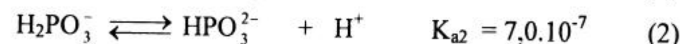

$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$


$0,01 \rightarrow 0,01 \rightarrow 0,03$


$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

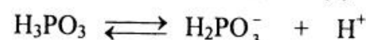

0,03 0,03


$H_3PO_3 \rightleftharpoons H_2PO_3^- + H^+ \quad K_{a1} = 1,6.10^{-2} \quad (1)$


$H_2PO_3^- \rightleftharpoons HPO_3^{2-} + H^+ \quad K_{a2} = 7,0.10^{-7} \quad (2)$


$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_W = 10^{-14} \quad (3)$

Do $K_{a1} >> K_{a2}$ và $CK_{a1} >> K_W$ nên (1) là cân bằng chủ yếu trong dung dịch.


$H_3PO_3 \rightleftharpoons H_2PO_3^- + H^+$


C 0,01 0,03

[ ] 0,01 - x x 0,03 + x

$$\Rightarrow K_{a1} = \frac{x(0,03+x)}{0,01-x} = 1,6.10^{-2} \Rightarrow x^2 + 0,046x - 1,6.10^{-4} = 0 \Rightarrow x = 3,25.10^{-3}M$$

$\Rightarrow [H^+] = 3,325.10^{-2}M \Rightarrow pH = -lg(3,325.10^{-2}) = 1,48$

Thành phần cân bằng của dung dịch:

$$[H_2PO_3^-] = 3,25.10^{-3}M; [H_3PO_3] = 6,75.10^{-3}M; [OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]} = 3.10^{-13}M$$

$$[HPO_3^{2-}] = \frac{K_{a2}[H_2PO_3^-]}{[H^+]} = \frac{7.10^{-7}.3,25.10^{-3}}{3,325.10^{-2}} = 9,8.10^{-9}M.$$

9. Áp dụng định luật bảo toàn điện tích vào dung dịch X và Y, ta có:

$1.n_{Na^+} = 2n_{SO_4^{2-}} + 1.n_{OH^-}$

$\Rightarrow x + 2.0,02 = 0,07 \Rightarrow x = 0,03$ mol

$n_{ClO_4^-} + n_{NO_3^-} = n_{H^+} \Rightarrow y = 0,04$ mol

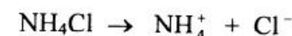
X + Y:

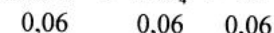

$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

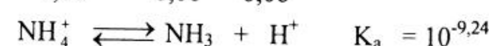

$0,03 \leftarrow 0,03$

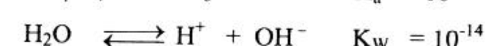
$\Rightarrow n_{H^+} = 0,04 - 0,03 = 0,01$ mol $\Rightarrow [H^+] = 0,1$ mol $\Rightarrow pH = 1$

10.


$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$


0,06 0,06 0,06


$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \quad K_a = 10^{-9,24}$


$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_W = 10^{-14}$

Vì $K_W << K_aC_a = 6.10^{-11,24}$ và giả sử $[H^+] << C_a, C_b$ thì ta có:

$$[H^+] = \frac{C_aK_a}{C_b} = \frac{0,06}{0,08}.10^{-9,24} = 10^{-9,36} \text{ (thoả mãn)}$$

$\Rightarrow pH = 9,36$

Khi thêm 0,001 mol HCl vào 1lít dung dịch B thì khi ấy

$C_a = 0,061M$ và $C_b = 0,08 - 0,001 = 0,079M$

$\Rightarrow [H^+] = \dfrac{C_aK_a}{C_b} = \dfrac{0,061}{0,079}.10^{-9,24} = 10^{-9,35}$ (thoả mãn)

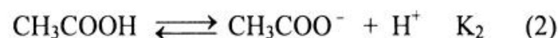
$\Rightarrow$ pH = 9,35 $\Rightarrow$ ΔpH = 0,01

11.

a) Các cân bằng trong dung dịch:



$HCOOH \rightleftharpoons HCOO^- + H^+ \quad K_1 \quad (1)$



$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \quad K_2 \quad (2)$



$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_W \quad (3)$

Phương trình trung hòa điện:

$$[H^+] = [OH^-] + [HCOO^-] + [CH_3COO^-] \quad (4)$$

Do $C_{HCOOH}K_1 = C_{CH_3COOH}K_2 >> K_W$ nên ta có thể bỏ qua sự phân li của H_2O.

$$(4) \Rightarrow [H^+] = [HCOO^-] + [CH_3COO^-] = \frac{C_{HCOOH}K_1}{[H^+] + K_1} + \frac{C_{CH_3COOH}K_2}{[H^+] + K_2}$$

Đặt $[H^+] = x$ và do $C_{HCOOH}K_1 = C_{CH_3COOH}K_2 = 1,8.10^{-5}$ nên biểu thức trên viết lại thành:

$$x = \frac{1,8.10^{-5}(2x + 1,98.10^{-4})}{x^2 + 1,98.10^{-4}x + 3,24.10^{-9}}$$

$\Rightarrow x^3 + 1,98.10^{-4}x^2 - 3,6.10^{-5}x - 3,564.10^{-9} = 0$

$\Rightarrow x = [H^+] = 5,95.10^{-3}M \Rightarrow pH = -lg(5,95.10^{-3}) = 2,225$

b) Khi pha loãng dung dịch bằng nước, khi thể tích tăng lên 10 lần, nồng độ các chất giảm xuống 10 lần. Nồng độ của các axit trong dung dịch sau khi pha loãng:

$$C_{HCOOH} = 0,01M;\ C_{CH_3COOH} = 0,1M$$

Tương tự như trên ta cũng có:

$$x = \frac{1,8.10^{-6}(2x + 1,98.10^{-4})}{x^2 + 1,98.10^{-4}x + 3,24.10^{-9}}$$

$\Rightarrow x^3 + 1,98.10^{-4}x^2 - 3,6.10^{-6}x - 3,564.10^{-10} = 0$

$\Rightarrow x = [H^+] = 1,85.10^{-3}M \Rightarrow pH = -lg(1,85.10^{-3}) = 2,73$

12.



$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$

$0,01 \rightarrow 0,01 \rightarrow 0,01$



$CH_3NH_2 + H^+ \rightarrow CH_3NH_3^+$

$0,1 \rightarrow 0,1 \rightarrow 0,1$

$\Rightarrow C_{H^+}$ phản ứng $= 0,01 + 0,1 = 0,11M = C_{H^+}$ ban đầu $\Rightarrow H^+$ phản ứng hết.

TPGH của dung dịch: NH_4^+, $CH_3NH_3^+$, H_2O.



$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \quad K_{NH_4^+} = 10^{-9,24} \quad (1)$



$CH_3NH_3^+ \rightleftharpoons CH_3NH_2 + H^+ \quad K_{CH_3NH_3^+} = 10^{-10,6} \quad (2)$



$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_W = 10^{-14} \quad (3)$

Do $K_W << C_{CH_3NH_3^+}K_{CH_3NH_3^+} < C_{NH_4^+}K_{NH_4^+}$ $\Rightarrow$ Bỏ qua cân bằng (3) bên cạnh các cân bằng (1) và (2).

$(1)(2) \Rightarrow [H^+] = [NH_3] + [CH_3NH_2] \quad (4)$

Đặt $[H^+] = x$. Ta có:

$$(4) \Rightarrow x = \frac{C_{NH_4^+}K_{NH_4^+}}{x + K_{NH_4^+}} + \frac{C_{CH_3NH_3^+}K_{CH_3NH_3^+}}{x + K_{CH_3NH_3^+}}$$

$$\Rightarrow x = \frac{10^{-11,24}}{x + 10^{-9,24}} + \frac{10^{-11,6}}{x + 10^{-10,6}} \Rightarrow x = 2,875.10^{-6}M \Rightarrow pH = 5,54.$$

13.

a) Với axit cloaxetic:

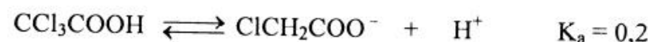


$ClCH_2COOH \rightleftharpoons ClCH_2COO^- + H^+ \quad K_a = 1,4.10^{-3}$

C	0,01		
[ ]	0,01 - x	x	x

$\Rightarrow K_a = \dfrac{x^2}{0,01 - x} = 1,4.10^{-3} \Rightarrow x = 10^{-2,5}M \Rightarrow pH = 2,5$

- Với axit tricloaxetic



$CCl_3COOH \rightleftharpoons ClCH_2COO^- + H^+ \quad K_a = 0,2$

C	0,01		
[ ]	0,01 - y	y	y

$\Rightarrow K_a = \dfrac{y^2}{0,01 - y} = 0,2 \Rightarrow x = 9,54.10^{-3}M \Rightarrow pH = 2,02$

b) Giả sử ban đầu ta có 1 lít dung dịch axit cloaxetic và V lít axit tricloaxetic. Tổng thể tích dung dịch sẽ là (1 + V) lít.

$$C_{CH_2ClCOOH} = \frac{0,01}{V+1};\ C_{CCl_3COOH} = \frac{0,01V}{V+1}$$

Ta có:

$$K_a(CH_2ClCOOH) = \frac{[CH_2ClCOO^-][H^+]}{[CH_2ClCOOH]} = \frac{[CH_2ClCOO^-][H^+]}{\frac{0,01}{V+1} - [CH_2ClCOO^-]}$$

$$\Rightarrow [CH_2ClCOO^-] = \frac{2,183.10^{-3}}{V+1}M$$

$$K_a(CCl_3COOH) = \frac{[CCl_3COO^-][H^+]}{[CCl_3COOH]} = \frac{[CCl_3COO^-][H^+]}{\frac{0,01}{V+1} - [CCl_3COO^-]}$$

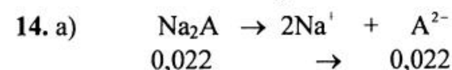
$$\Rightarrow [CCl_3COO^-] = \frac{9,756.10^{-3}V}{V+1} M$$

Áp dụng định luật bảo toàn proton ta có:

$$\frac{9,756.10^{-3}V}{V+1} + \frac{2,183.10^{-3}}{V+1} = 10^{-2,3} \Rightarrow V = 0,596$$

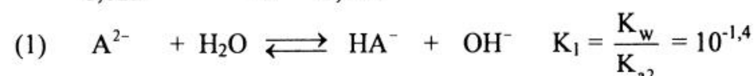
Vậy tỉ lệ thể tích: $\frac{V_{CH_2ClCOOH}}{V_{CCl_3COOH}} = \frac{1}{0,596} = \frac{1,68}{1}$

14. a)

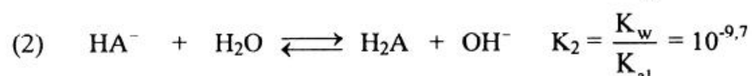


$Na_2A \rightarrow 2Na^+ + A^{2-}$

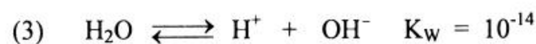
$0,022 \rightarrow 0,022$



(1) $A^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HA^- + OH^- \quad K_1 = \frac{K_W}{K_{a2}} = 10^{-1,4}$

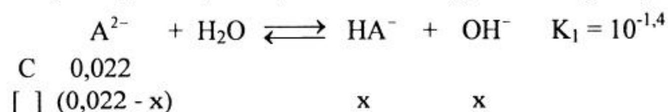


(2) $HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^- \quad K_2 = \frac{K_W}{K_{a1}} = 10^{-9,7}$



(3) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_W = 10^{-14}$

Do $K_1 >> K_2$ và $CK_1 >> K_W$ nên có thể coi (1) là cân bằng chủ yếu trong dung dịch.



$A^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HA^- + OH^- \quad K_1 = 10^{-1,4}$

C $\quad 0,022$

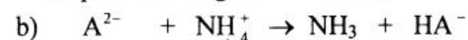
[ ] $\quad (0,022 - x) \qquad x \qquad x$

Ta có: $\frac{x^2}{0,022 - x} = 10^{-1,4}$

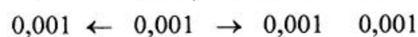
$\Rightarrow x^2 + 10^{-1,4}x - 2,2.10^{-3,4} = 0 \Rightarrow x = 10^{-1,80}M$

$\Rightarrow pH = 14 + lg10^{-1,80} = 12,20$

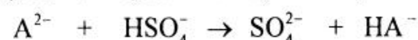
b)



$A^{2-} + NH_4^+ \rightarrow NH_3 + HA^-$



$0,001 \leftarrow 0,001 \rightarrow 0,001 \quad 0,001$



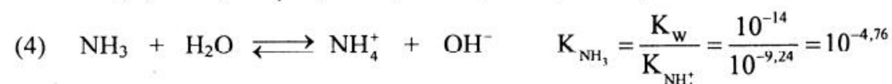
$A^{2-} + HSO_4^- \rightarrow SO_4^{2-} + HA^-$



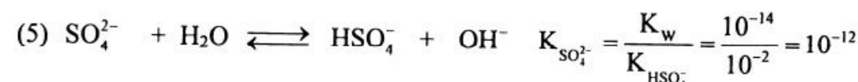
$0,001 \leftarrow 0,001 \rightarrow 0,001 \rightarrow 0,001$

$\Rightarrow C_{A^{2-}}$ còn = 0,022 - 0,002 = 0,02M; C_{HA^-} = 0,002M

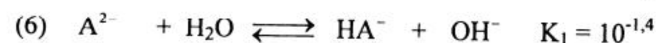
TPGH: NH_3 0,001M; SO_4^{2-} 0,001M; HA^- 0,002M; A^{2-} 0,02M



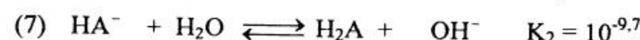
(4) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad K_{NH_3} = \frac{K_W}{K_{NH_4^+}} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,24}} = 10^{-4,76}$



(5) $SO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + OH^- \quad K_{SO_4^{2-}} = \frac{K_W}{K_{HSO_4^-}} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}$

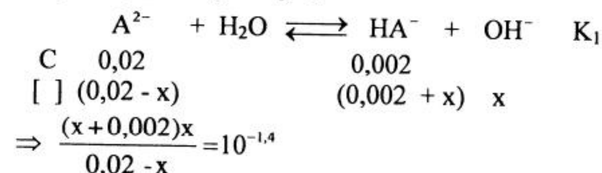


(6) $A^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HA^- + OH^- \quad K_1 = 10^{-1,4}$



(7) $HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^- \quad K_2 = 10^{-9,7}$

Do $C_{SO_4^{2-}}K_{SO_4^{2-}} << C_{NH_3}K_{NH_3} << C_{A^{2-}}K_1$ và $K_1 >> K_2$ nên ta có thể coi (6) là cân bằng chủ yếu trong dung dịch.



$A^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HA^- + OH^- \quad K_1$

C $\quad 0,02 \qquad 0,002$

[ ] $\quad (0,02 - x) \qquad (0,002 + x) \qquad x$

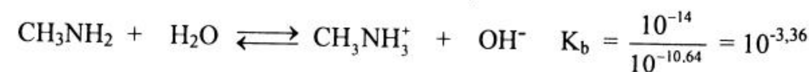
$\Rightarrow \frac{(x+0,002)x}{0,02 - x} = 10^{-1,4}$

$\Rightarrow x^2 + (10^{-1,4} + 0,002)x - 2.10^{-3,4} = 0 \Rightarrow x = 10^{-1,85}M$

Độ điện li của ion A^{2-} là

$$\alpha_{A^{2-}} = \frac{0,002 + 10^{-1,85}}{0,022} = 0,734 (= 73,4\%)$$

15. a) Tính độ điện li của dung dịch CH_3NH_2 0,01M:



$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^- \quad K_b = \frac{10^{-14}}{10^{-10,64}} = 10^{-3,36}$



C $\quad 0,01$

[ ] $\quad 0,01 - x \qquad x \qquad x$

$\frac{x^2}{0,01 - x} = 10^{-3,36} \Rightarrow x = 1,88.10^{-3}M \Rightarrow \alpha = \frac{1,88.10^{-3}}{10^{-2}} = 0,188 (= 18,8\%)$

b) Độ điện li thay đổi ra sao khi

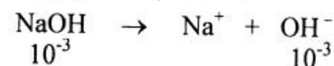
- Pha loãng dung dịch ra 50 lần:

$$C_{CH_3NH_2} = \frac{10^{-2}}{50} = 2.10^{-4}M \Rightarrow \frac{x^2}{2.10^{-4} - x} = 10^{-3,36} \Rightarrow x = 1,49.10^{-4}$$

Độ điện li:

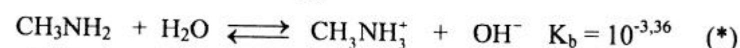
$$\alpha = \frac{1,49.10^{-4}}{2.10^{-4}} = 0,745 (= 74,5\%)$$

- Khi có mặt NaOH 0,0010M:



$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

$10^{-3} \qquad\qquad 10^{-3}$



$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^- \quad K_b = 10^{-3,36} \quad (*)$



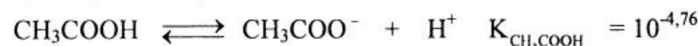
C $\quad 0,01 \qquad\qquad 10^{-3}$

[ ] $\quad 0,01 - x \qquad x \qquad 10^{-3} + x$

$$\frac{x(10^{-3}+x)}{10^{-2}-x}=10^{-3,36} \Rightarrow x = 1,49.10^{-3}M \Rightarrow \alpha = \frac{1,49.10^{-3}}{10^{-2}} = 0,149 (=14,9\%)$$

α giảm vì OH^- của NaOH làm chuyển dịch cân bằng (*) sang trái.

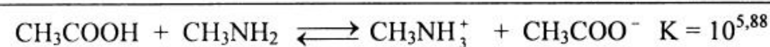
- Khi có mặt CH_3COOH 0,0010M:



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \quad K_{CH_3COOH} = 10^{-4,76}$$



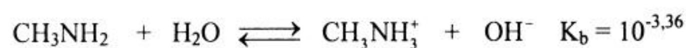
$$CH_3NH_2 + H^+ \rightarrow CH_3NH_3^+ \quad K^{-1}_{CH_3NH_3^+} = 10^{10,64}$$



$$CH_3COOH + CH_3NH_2 \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + CH_3COO^- \quad K = 10^{5,88}$$

K rất lớn, phản ứng xảy ra hoàn toàn.

$$C_{CH_3NH_3^+} = C_{CH_3COOH} = 10^{-3}M;\ C_{CH_3NH_2} = 10^{-2} - 10^{-3} = 9.10^{-3}M$$



$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^- \quad K_b = 10^{-3,36}$$

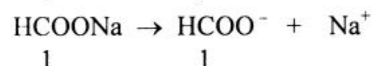
C	9.10^{-3}	10^{-3}	
[ ]	$(9.10^{-3} - x)$	$(10^{-3} + x)$	x

$$\frac{x(10^{-3}+x)}{9.10^{-3}-x}=10^{-3,36} \Rightarrow x = 1,39.10^{-3}M$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{1,39.10^{-3}+10^{-3}}{10^{-2}} = 0,239 (=23,9\%)$$

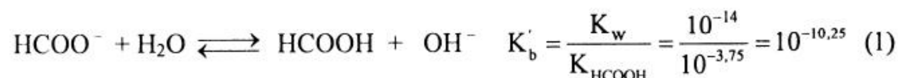
α tăng vì CH_3NH_2 tương tác với CH_3COOH.

- Khi có mặt HCOONa 1,00M:



$$HCOONa \rightarrow HCOO^- + Na^+$$

1   1



$$HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + OH^- \quad K_b' = \frac{K_W}{K_{HCOOH}} = \frac{10^{-14}}{10^{-3,75}} = 10^{-10,25} \quad (1)$$

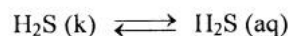


$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^- \quad K_b = 10^{-3,36} \quad (2)$$

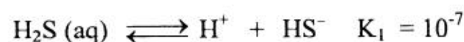
$K_b >> K_b'$ nên cân bằng (1) không ảnh hưởng gì đến cân bằng (2) và do đó độ điện li α của CH_3NH_2 không thay đổi khi có mặt HCOONa.

16.

a) Tính nồng độ ion S^{2-} trong dung dịch H_2S 0,1M; pH = 2,0.



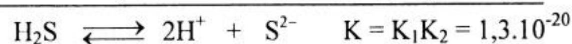
$$H_2S\ (k) \rightleftharpoons H_2S\ (aq)$$



$$H_2S\ (aq) \rightleftharpoons H^+ + HS^- \quad K_1 = 10^{-7}$$



$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \quad K_2 = 1,3.10^{-13}$$



$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-} \quad K = K_1K_2 = 1,3.10^{-20}$$

Ta có:

$$[H_2S] = \frac{C_{H_2S}[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$$

$$[HS^-] = \frac{C_{H_2S}K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$$

$$[S^{2-}] = \frac{C_{H_2S}K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$$

Theo định luật bảo toàn nồng độ:

$$C_{H_2S} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \quad (*)$$

Ở pH = 2 thì $[H^+]^2 >> K_1[H^+] >> K_1K_2$ nên có thể bỏ qua $[S^{2-}]$ và $[HS^-]$ bên cạnh $[H_2S]$. Vậy (*) trở thành:

$$C_{H_2S} = [H_2S] = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{K_1K_2}$$

$$\Rightarrow [S^{2-}] = \frac{C_{H_2S}K_1K_2}{[H^+]^2} = \frac{0,1.1,3.10^{-20}}{10^{-4}} = 1,3.10^{-17}M$$

b)

$[Mn^{2+}][S^{2-}] = 10^{-2}.1,3.10^{-17} = 1,3.10^{-19} < K_{S(MnS)} = 2,5.10^{-10}$

⇒ Không có kết tủa MnS.

$[Co^{2+}][S^{2-}] = 10^{-2}.1,3.10^{-17} = 1,3.10^{-19} > K_{S(CoS)} = 4,0.10^{-21}$ ⇒ Tạo kết tủa CoS.

$[Ag^+]^2[S^{2-}] = (10^{-2})^2.1,3.10^{-17} = 1,3.10^{-21} > K_{S(Ag_2S)} = 6,3.10^{-50}$

⇒ Tạo kết tủa Ag_2S.

17.

a) Chấp nhận bỏ qua sự phân li của H_2O. Từ định nghĩa:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_{HA}} \Rightarrow [H^+] = [A^-] = C_{HA}\alpha = 0,1.0,131.10^{-2} = 1,31.10^{-2}M$$



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \quad K_a$$

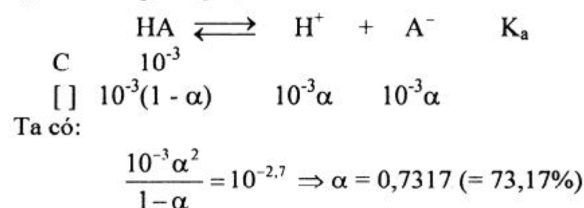
C	0,1		
[ ]	$0,1 - 1,31.10^{-2}$	$1,31.10^{-2}$	$1,31.10^{-2}$

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng cho cân bằng trên:

$$K_a = \frac{(1,31.10^{-2})^2}{0,1 - 1,31.10^{-2}} = 10^{-2,7}$$

Kiểm tra lại giả thiết gần đúng: $K_aC_{HA} = 10^{-3,7} >> K_w = 10^{-14}$, do đó việc bỏ qua sự phân li của nước là chấp nhận được. Vậy $pK_a = 2,7$.

b) Pha loãng dung dịch HA thành 100 lần ⇒ $C_{HA} = 10^{-3}M$



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \quad K_a$$

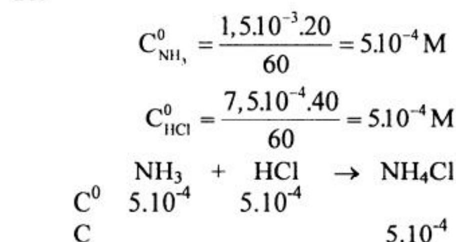
C 10^{-3}

[ ] $10^{-3}(1-\alpha)$ $10^{-3}\alpha$ $10^{-3}\alpha$

Ta có:

$$\frac{10^{-3}\alpha^2}{1-\alpha} = 10^{-2,7} \Rightarrow \alpha = 0,7317\ (= 73,17\%)$$

18.



$$C^0_{NH_3} = \frac{1,5.10^{-3}.20}{60} = 5.10^{-4}M$$

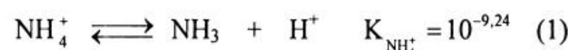
$$C^0_{HCl} = \frac{7,5.10^{-4}.40}{60} = 5.10^{-4}M$$

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

C^0 5.10^{-4} 5.10^{-4}

C 5.10^{-4}

TPGH: NH_4^+ $5.10^{-4}M$



$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \quad K_{NH_4^+} = 10^{-9,24} \quad (1)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_W = 10^{-14} \quad (2)$$

So sánh (1) và (2) ta thấy $C_{NH_4^+}K_{NH_4^+} \approx K_w$ ⇒ Không thể bỏ qua cân bằng phân li của nước.

ĐKP với MK là NH_4^+, H_2O.

$$[H^+] = [NH_3] + [OH^-] = \frac{C_{NH_4^+}K_{NH_4^+}}{[H^+] + K_{NH_4^+}} + \frac{K_W}{[H^+]}$$

$\Rightarrow [H^+]^3 + K_{NH_4^+}[H^+]^2 - (C_{NH_4^+}K_{NH_4^+} + K_W)[H^+] - K_WK_{NH_4^+} = 0$

Hay: $[H^+]^3 + 10^{-9,24}[H^+]^2 - (5.10^{-13,24} + 10^{-14})[H^+] - 10^{-23,24} = 0$

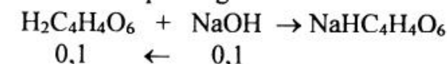
$\Rightarrow [H^+] = 10^{-6,26}M$

Vậy: $[H^+] = 10^{-6,26}M$; $[OH^-] = 10^{-7,74}M$; $[NH_4^+] = \dfrac{C_{NH_4^+}[H^+]}{[H^+] + K_{NH_4^+}} \approx 5.10^{-4}M$

$$[NH_3] = \frac{C_{NH_4^+}K_{NH_4^+}}{[H^+] + K_{NH_4^+}} \approx 5,2.10^{-7}M$$

19. Gọi a là số gam axit cần lấy ⇒ $C_{H_2C_4H_4O_6} = \dfrac{a.1000}{150.25} = \dfrac{4a}{15}$

Nhận xét: $pH = \dfrac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \dfrac{3,04 + 4,37}{2}$, chứng tỏ thành phần chính trong dung dịch tạo thành là muối axit $NaHC_4H_4O_6$, nghĩa là phản ứng giữa NaOH và axit xảy ra vừa đủ theo phương trình:



$$H_2C_4H_4O_6 + NaOH \rightarrow NaHC_4H_4O_6$$

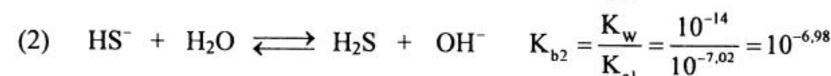
0,1 ← 0,1

$\Rightarrow \dfrac{4a}{15} = 0,1 \Rightarrow a = 0,375$ gam.

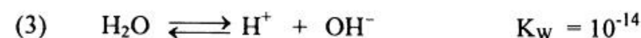
20. Khi chưa thêm dung dịch $(NH_4)_2SO_4$, trong dung dịch Na_2S có các cân bằng:



$$(1) \quad S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^- \quad K_{b1} = \frac{K_W}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-12,9}} = 10^{-1,1}$$

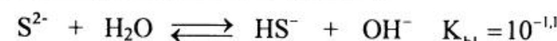


$$(2) \quad HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^- \quad K_{b2} = \frac{K_W}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-7,02}} = 10^{-6,98}$$



$$(3) \quad H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_W = 10^{-14}$$

So sánh 3 cân bằng trên ta thấy $K_{b1} >> K_{b2}$ và $CK_{b1} >> K_w$, do đó coi cân bằng (1) là cân bằng chủ yếu trong dung dịch:



$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^- \quad K_{b1} = 10^{-1,1}$$



C 0,1



[ ] 0,1 - x x x

$\Rightarrow \dfrac{x^2}{0,1-x} = 10^{-1,1} \Rightarrow x = [OH^-] = [HS^-] = 5,78.10^{-2}M \Rightarrow [H^+] = 10^{-12,76}M$ và

$$[H_2S] = K_{b2}.\frac{[HS^-]}{[OH^-]} = 10^{-6,98}M$$

Do $[OH^-] = [HS^-] >> [H_2S] >> [H^+]$ nên cách giải gần đúng trên là hợp lí. Vậy dung dịch Na_2S 0,1M có pH = 12,76.

Gọi V là số ml dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ 0,05M cần phải thêm vào 100ml dung dịch Na_2S 0,1M để pH = 12,76 - 0,76 = 12.

$$C_{S^{2-}} = C_{Na_2S} = \frac{0,1.100}{100+V} = \frac{10}{100+V}$$

$$C_{SO_4^{2-}} = \frac{0,05V}{100+V}; \quad C_{NH_4^+} = \frac{0,1V}{100+V}$$

Vì pH = 12 nên $[H^+] << K_{NH_4^+} \Rightarrow [NH_4^+] << [NH_3]$

và $[H^+] << K_{a1} \Rightarrow [H_2S] << [HS^-]$; $[H^+] \approx [K_{a2} \Rightarrow [S^{2-}] \approx [HS^-]$.

$$NH_4^+ \ + \ S^{2-} \rightarrow HS^- \ + \ NH_3 \qquad K = 10^{-9,24+12,90} = 10^{3,66}$$

$$C^0 \quad \frac{0,1V}{100+V} \quad \frac{10}{100+V}$$

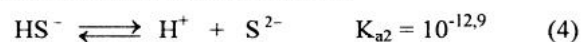
$$C \quad - \quad \frac{10-0,1V}{100+V} \quad \frac{0,1V}{100+V} \quad \frac{0,1V}{100+V}$$

TPGH:

S^{2-}: $\frac{10-0,1V}{100+V}$M; HS^-: $\frac{0,1V}{100+V}$M;

NH_3: $\frac{0,1V}{100+V}$M; SO_4^{2-}: $\frac{0,05V}{100+V}$M.

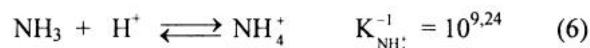
Các quá trình xảy ra trong dung dịch:



$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \qquad K_{a2} = 10^{-12,9} \qquad (4)$



$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_W = 10^{-14} \qquad (5)$



$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+ \qquad K_{NH_4^+}^{-1} = 10^{9,24} \qquad (6)$



$HS^- + H^+ \rightleftharpoons H_2S \qquad K_{a1}^{-1} = 10^{7,02} \qquad (7)$



$SO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HSO_4^- \qquad K_{HSO_4^-}^{-1} = 10^2 \qquad (8)$

Bởi vì $K_{HSO_4^-}^{-1} << K_{a1}^{-1}$ nên ta có thể bỏ qua (8) so với (7).

ĐKP với MK là HS^-, NH_3 và H_2O:

$$[H^+] = [OH^-] - [H_2S] + [S^{2-}] - \frac{10-0,1V}{100+V} - [NH_4^+]$$

Vì $[H_2S] << [HS^-] \approx [S^{2-}] \Rightarrow$ Có thể bỏ qua $[H_2S]$ so với $[S^{2-}]$.

$$[H^+] = [OH^-] + [S^{2-}] - \frac{10-0,1V}{100+V} - [NH_4^+]$$

$$\Rightarrow [H^+] = \frac{K_W}{[H^+]} + \frac{10}{100+V}\cdot\frac{K_{a2}}{[H^+]+K_{a2}} - \frac{10-0,1V}{100+V} - \frac{0,1V}{100+V}\cdot\frac{[H^+]}{K_{NH_4^+}+[H^+]}$$

Thay các giá trị $[H^+] = 10^{-12}$; $K_{a2} = 10^{-12,9}$; $K_{NH_4^+} = 10^{-9,24}$; $K_W = 10^{-14}$ vào biểu thức trên ta được V = 71,76 ml.

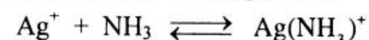
Chuyên đề 2.	CÂN BẰNG TẠO PHỨC TRONG DUNG DỊCH

A. LÍ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

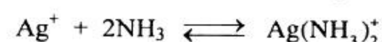
I. CHẤT ĐIỆN LI, SỰ ĐIỆN LI

Các phức chất được tạo thành từ các phân tử hay ion, có khả năng tồn tại độc lập trong dung dịch. Các phức chất có thể trung hòa điện hoặc tích điện âm hay dương. Phức chất gồm nhóm trung tâm (hay chất tạo phức) liên kết với phối tử bằng tương tác tĩnh điện hay liên kết phối trí. Số phối trí của phức phụ thuộc vào bản chất của ion trung tâm, bản chất của phối tử và quan hệ nồng độ giữa chúng. Thí dụ một số phản ứng tạo phức:

- Phản ứng giữa một cation và một phân tử:



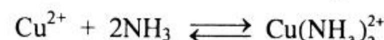
$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+$



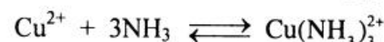
$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$



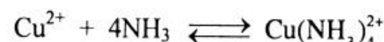
$Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)^{2+}$



$Cu^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^{2+}$

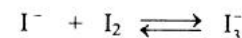


$Cu^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_3^{2+}$

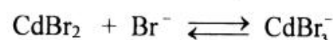


$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}$

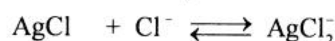
- Phản ứng giữa một anion và một phân tử:



$I^- + I_2 \rightleftharpoons I_3^-$

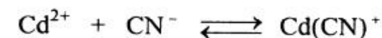


$CdBr_2 + Br^- \rightleftharpoons CdBr_3^-$

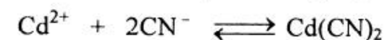


$AgCl + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$

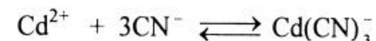
- Phản ứng giữa một cation và một anion:



$Cd^{2+} + CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)^+$



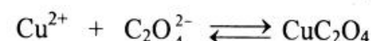
$Cd^{2+} + 2CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_2$



$Cd^{2+} + 3CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_3^-$



$Cd^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_4^{2-}$

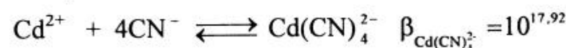


$Cu^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons CuC_2O_4$

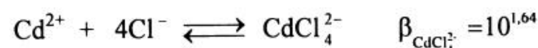
Trong trường hợp phức chất là ion thì bên cạnh ion phức còn có ion đối, vì vậy để phân biệt, người ta viết ion phức trong dấu ngoặc (cầu nội) để phân biệt với ion đối (cầu ngoại). Thí dụ: $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$; $[Ni(NH_3)_6](OH)_2$ ...

Trong dung dịch các phức chất phân li hoàn toàn thành ion phức và ion cầu ngoại. Tùy theo độ bền khác nhau mà ion phức phân li nhiều hay ít thành ion trung tâm và các phối tử.

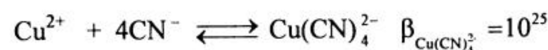
Độ bền của các phức chất phụ thuộc vào bản chất của ion trung tâm và phối tử. Thí dụ:



$$Cd^{2+} + 4CN^- \rightleftarrows Cd(CN)_4^{2-} \quad \beta_{Cd(CN)_4^{2-}} = 10^{17,92}$$

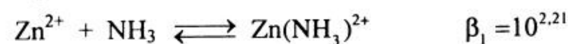


$$Cd^{2+} + 4Cl^- \rightleftarrows CdCl_4^{2-} \quad \beta_{CdCl_4^{2-}} = 10^{1,64}$$

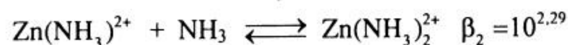


$$Cu^{2+} + 4CN^- \rightleftarrows Cu(CN)_4^{2-} \quad \beta_{Cu(CN)_4^{2-}} = 10^{25}$$

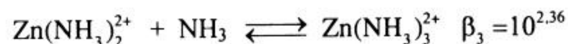
Để đặc trưng cho độ bền của phức chất người ta thường sử dụng các hằng số bền hoặc hằng số tạo thành từng nấc. Thí dụ:



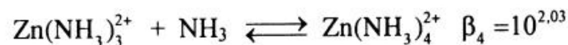
$$Zn^{2+} + NH_3 \rightleftarrows Zn(NH_3)^{2+} \quad \beta_1 = 10^{2,21}$$



$$Zn(NH_3)^{2+} + NH_3 \rightleftarrows Zn(NH_3)_2^{2+} \quad \beta_2 = 10^{2,29}$$

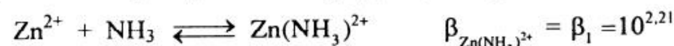


$$Zn(NH_3)_2^{2+} + NH_3 \rightleftarrows Zn(NH_3)_3^{2+} \quad \beta_3 = 10^{2,36}$$

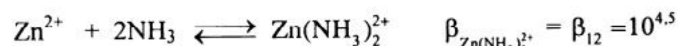


$$Zn(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \rightleftarrows Zn(NH_3)_4^{2+} \quad \beta_4 = 10^{2,03}$$

Người ta cũng hay biểu diễn phản ứng tạo phức trực tiếp từ kim loại và phối tử. Lúc đó ta có các quá trình tạo phức tổng hợp và các hằng số cân bằng tương ứng gọi là các hằng số tạo thành tổng hợp hoặc hằng số bền tổng hợp. Thí dụ:



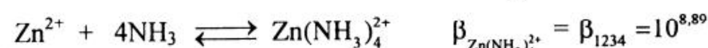
$$Zn^{2+} + NH_3 \rightleftarrows Zn(NH_3)^{2+} \quad \beta_{Zn(NH_3)^{2+}} = \beta_1 = 10^{2,21}$$



$$Zn^{2+} + 2NH_3 \rightleftarrows Zn(NH_3)_2^{2+} \quad \beta_{Zn(NH_3)_2^{2+}} = \beta_{12} = 10^{4,5}$$



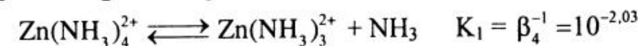
$$Zn^{2+} + 3NH_3 \rightleftarrows Zn(NH_3)_3^{2+} \quad \beta_{Zn(NH_3)_3^{2+}} = \beta_{123} = 10^{6,86}$$



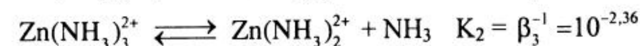
$$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightleftarrows Zn(NH_3)_4^{2+} \quad \beta_{Zn(NH_3)_4^{2+}} = \beta_{1234} = 10^{8,89}$$

Để đặc trưng cho độ bền của phức người ta cũng dùng cả hằng số không bền từng nấc (K) và hằng số không bền tổng cộng (K'). Các đại lượng này là nghịch đảo với các giá trị hằng số bền tương ứng. Thí dụ: Đối với phức Zn^{2+} và NH_3 ta có:

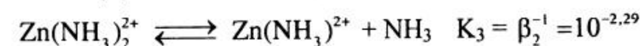
- Hằng số không bền từng nấc:



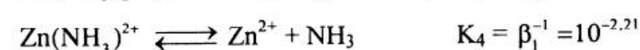
$$Zn(NH_3)_4^{2+} \rightleftarrows Zn(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \quad K_1 = \beta_4^{-1} = 10^{-2,03}$$



$$Zn(NH_3)_3^{2+} \rightleftarrows Zn(NH_3)_2^{2+} + NH_3 \quad K_2 = \beta_3^{-1} = 10^{-2,36}$$

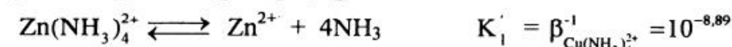


$$Zn(NH_3)_2^{2+} \rightleftarrows Zn(NH_3)^{2+} + NH_3 \quad K_3 = \beta_2^{-1} = 10^{-2,29}$$

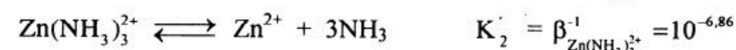


$$Zn(NH_3)^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + NH_3 \quad K_4 = \beta_1^{-1} = 10^{-2,21}$$

- Hằng số không bền từng tổng cộng:



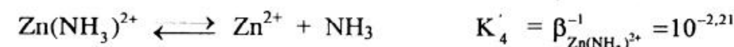
$$Zn(NH_3)_4^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + 4NH_3 \quad K'_1 = \beta^{-1}_{Cu(NH_3)_4^{2+}} = 10^{-8,89}$$



$$Zn(NH_3)_3^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + 3NH_3 \quad K'_2 = \beta^{-1}_{Zn(NH_3)_3^{2+}} = 10^{-6,86}$$



$$Zn(NH_3)_2^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + 2NH_3 \quad K'_3 = \beta^{-1}_{Zn(NH_3)_2^{2+}} = 10^{-4,5}$$



$$Zn(NH_3)^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + NH_3 \quad K'_4 = \beta^{-1}_{Zn(NH_3)^{2+}} = 10^{-2,21}$$

II. ĐÁNH GIÁ CÂN BẰNG TẠO PHỨC TRONG DUNG DỊCH

Việc tính toán cân bằng toạ phức thường rất phức tạp và sự tạo phức thường xảy ra theo từng nấc, trong đa số trường hợp hằng số cân bằng từng nấc không chênh lệch nhau nhiều. Hơn nữa kèm theo phản ứng tạo phức luôn xảy ra các quá trình phụ (tạo phức hiđroxo của ion kim loại trung tâm, proton hoá các phối tử bazơ yếu hoặc các phản ứng oxi hoá - khử, phản ứng tạo hợp chất ít tan, phản ứng tạo phức phụ, ...)

Phương pháp:

- Mô tả đầy đủ các cân bằng xảy ra.
- Đánh giá mức độ của các quá trình phụ. Thông thường ở pH thấp có thể coi sự tạo phức hiđroxo xảy ra không đáng kể và ở pH cao thì có thể bỏ qua sự proton hoá của phối tử.
- Nếu sự tạo phức xảy ra từng nấc thì có thể so sánh mức độ xảy ra giữa các nấc tạo phức và bỏ qua các dạng phức không quan trọng.
- Biết được dạng tồn tại chủ yếu trong dung dịch ta có thể đánh giá cân bằng theo định luật tác dụng khối lượng hoặc định luật bảo toàn nồng độ đối với ion kim loại và đối với phối tử.

Trong trường hợp phối tử rất dư so với ion trung tâm thì có thể chấp nhận các điều kiện gần đúng:

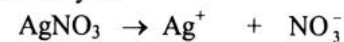
+ Coi phức tạo thành có số phối tử cao nhất.
+ Coi nồng độ cân bằng của phối tử bằng nồng độ ban đầu.

Ví dụ 1: Tính cân bằng trong dung dịch $AgNO_3$ 0,01M; NH_3 1M; NH_4NO_3 1M.

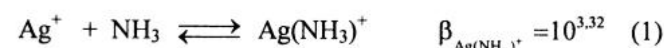
Cho: $K_{NH_4^+} = 10^{-9,24}$; $\beta_{Ag(NH_3)^+} = 10^{3,32}$; $\beta_{Ag(NH_3)_2^+} = 10^{7,24}$; $\eta_{AgOH} = 10^{-11,7}$.

Giải

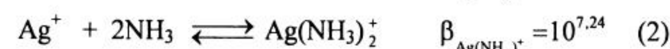
Các quá trình xảy ra:



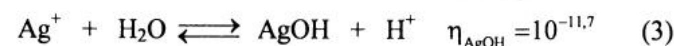
$$AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$$



$$Ag^+ + NH_3 \rightleftarrows Ag(NH_3)^+ \quad \beta_{Ag(NH_3)^+} = 10^{3,32} \quad (1)$$



$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftarrows Ag(NH_3)_2^+ \quad \beta_{Ag(NH_3)_2^+} = 10^{7,24} \quad (2)$$



$$Ag^+ + H_2O \rightleftarrows AgOH + H^+ \quad \eta_{AgOH} = 10^{-11,7} \quad (3)$$



$$NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+ \quad K_{NH_4^+} = 10^{-9,24} \quad (4)$$

(4) $\Rightarrow [H^+] = \dfrac{K_{NH_4^+}[NH_4^+]}{[NH_3]} \approx \dfrac{K_{NH_4^+}C_{NH_4^+}}{C_{NH_3}} = 10^{-9,24}M$

Vì $\eta_{AgOH}[H^+]^{-1} = 10^{-2,46}M << 1 \Rightarrow [AgOH] << [Ag^+] < C_{Ag^+} \Rightarrow$ Coi quá trình tạo phức hiđroxo của Ag^+ là không đáng kể.

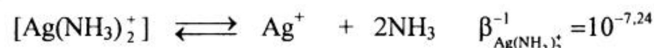
$C_{NH_3} = 1M >> C_{Ag^+}$ và $\beta_{Ag(NH_3)^+} << \beta_{Ag(NH_3)_2^+}$ nên ta có thể coi phức tồn tại chủ yếu trong dung dịch là $Ag(NH_3)_2^+$.



$Ag^+ + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2^+] \qquad \beta_{Ag(NH_3)_2^+} = 10^{7,24}$

$10^{-2} \rightarrow 2.10^{-2} \rightarrow 10^{-2}$

$\Rightarrow C_{NH_3}$ còn $= 1 - 2.10^{-2} = 0,98$ M



$[Ag(NH_3)_2^+] \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3 \qquad \beta^{-1}_{Ag(NH_3)_2^+} = 10^{-7,24}$

$0,01 - x \qquad x \qquad 0,98 + 2x$

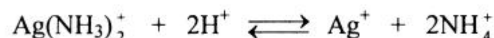
$\Rightarrow \dfrac{(0,98 + 2x)^2x}{0,01-x} = 10^{-7,24} \Rightarrow x = 6.10^{-10}M = [Ag^+]$; $[Ag(NH_3)_2^+] = 0,01M$;

$[NH_3] = 0,98M$; $[Ag(NH_3)^+] = \beta_{Ag(NH_3)^+}.[Ag^+][NH_3] = 1,2.10^{-6}M$;

$[AgOH] = \eta_{AgOH}[Ag^+][H^+]^{-1} = 2,110^{-12}M$; $[NH_4^+] = 1M$.

Như vậy các giả thiết đều hoàn toàn thoả mãn.

Ví dụ 2: Ion phức $Ag(NH_3)_2^+$ bị phân hủy trong môi trường axit theo phản ứng:



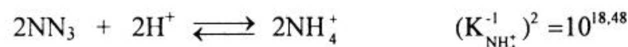
$Ag(NH_3)_2^+ + 2H^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_4^+$

Để 90% ion phức có trong dung dịch $Ag(NH_3)_2^+$ 0,1M bị phân hủy thì nồng độ H^+ tại trạng thái cân bằng là bao nhiêu? Cho: $\beta_{Ag(NH_3)_2^+} = 10^{7,24}$; $K_{NH_4^+} = 10^{-9,24}$.

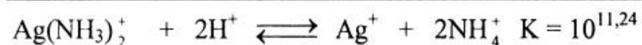
Giải



$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3 \qquad \beta^{-1}_{Ag(NH_3)_2^+} = 10^{-7,24}$



$2NN_3 + 2H^+ \rightleftarrows 2NH_4^+ \qquad (K^{-1}_{NH_4^+})^2 = 10^{18,48}$



$Ag(NH_3)_2^+ + 2H^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_4^+ \quad K = 10^{11,24}$

C $\quad 0,1$

[ ] $\quad 0,1 - 0,09 = 10^{-2} \qquad x \qquad 0,09 \qquad 0,18$

$K = \dfrac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+][H^+]^2} \Rightarrow \dfrac{0,09.(0,18)^2}{10^{-2}x^2} = 10^{11,24}$

$\Rightarrow x = [H^+] = 1,3.10^{-6}M$

Ví dụ 3: Dung dịch A được tạo bởi $CoCl_2$ 0,0100M, NH_3 0,3600M và H_2O_2 $3,00.10^{-3}$M.

a) Tính pH và nồng độ ion Co^{2+} trong dung dịch A.

b) Viết sơ đồ pin và tính suất điện động E của pin được hình thành khi ghép (qua cầu muối) điện cực Pt nhúng trong dung dịch A với điện cực Ag nhúng trong dung dịch K_2CrO_4 $8,0.10^{-3}$M có chứa kết tủa Ag_2CrO_4. Cho:

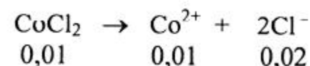
$K_{a(NH_4^+)} = 10^{-9,24}$; $K_{a(HCrO_4^-)} = 10^{-6,50}$; $K_{S(Ag_2CrO_4)} = 10^{-11,89}$;

$\beta_{Co(NH_3)_6^{3+}} = 10^{35,16}$; $\beta_{Co(NH_3)_6^{2+}} = 10^{4,39}$.

$E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1,84V$; $E^0_{H_2O_2/2OH^-} = 0,94V$; $E^0_{Ag^+/Ag} = 0,799V$.

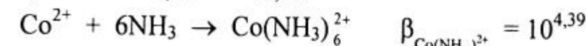
Giải

a)



$CoCl_2 \rightarrow Co^{2+} + 2Cl^-$

$0,01 \qquad 0,01 \qquad 0,02$

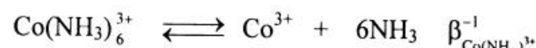


$Co^{2+} + 6NH_3 \rightarrow Co(NH_3)_6^{2+} \qquad \beta_{Co(NH_3)_6^{2+}} = 10^{4,39}$

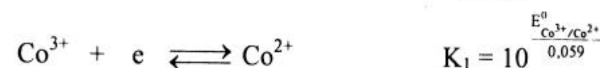
$0,01 \qquad 0,36$

$- \qquad 0,3 \qquad 0,01$

Tính $E^0_{Co(NH_3)_6^{3+}/Co(NH_3)_6^{2+}}$:



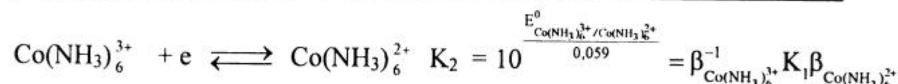
$Co(NH_3)_6^{3+} \rightleftarrows Co^{3+} + 6NH_3 \qquad \beta^{-1}_{Co(NH_3)_6^{3+}}$



$Co^{3+} + e \rightleftarrows Co^{2+} \qquad K_1 = 10^{\frac{E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}}}{0,059}}$



$Co^{2+} + 6NH_3 \rightleftarrows Co(NH_3)_6^{2+} \qquad \beta_{Co(NH_3)_6^{2+}}$

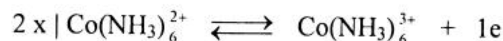


$Co(NH_3)_6^{3+} + e \rightleftarrows Co(NH_3)_6^{2+} \quad K_2 = 10^{\frac{E^0_{Co(NH_3)_6^{3+}/Co(NH_3)_6^{2+}}}{0,059}} = \beta^{-1}_{Co(NH_3)_6^{3+}}K_1\beta_{Co(NH_3)_6^{2+}}$

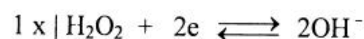
$\Rightarrow E^0_{Co(NH_3)_6^{3+}/Co(NH_3)_6^{2+}} = E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} + 0,059\lg\dfrac{\beta_{Co(NH_3)_6^{2+}}}{\beta_{Co(NH_3)_6^{3+}}} = 1,84 + 0,059\lg\dfrac{10^{4,39}}{10^{35,16}}$

$= 0,0246V$

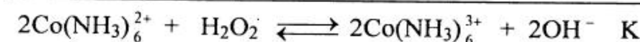
Oxi hóa $Co(NH_3)_6^{2+}$ bởi H_2O_2.



$2 \times | Co(NH_3)_6^{2+} \rightleftarrows Co(NH_3)_6^{3+} + 1e$



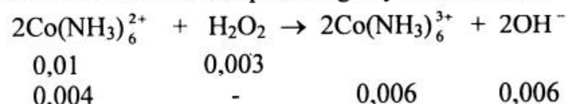
$1 \times | H_2O_2 + 2e \rightleftarrows 2OH^-$



$2Co(NH_3)_6^{2+} + H_2O_2 \rightleftarrows 2Co(NH_3)_6^{3+} + 2OH^- \quad K$

$\Rightarrow K = 10^{\frac{2(E^0_{H_2O_2/2OH^-} - E^0_{Co(NH_3)_6^{3+}/Co(NH_3)_6^{2+}})}{0,059}} = 10^{\frac{2(0,94 - 0,0246)}{0,059}} = 10^{31,03}$

Vì K rất lớn nên có thể coi phản ứng xảy ra hoàn toàn:

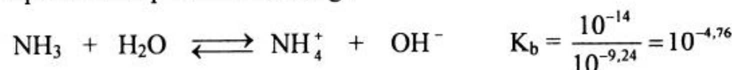


$$2Co(NH_3)_6^{2+} + H_2O_2 \rightarrow 2Co(NH_3)_6^{3+} + 2OH^-$$

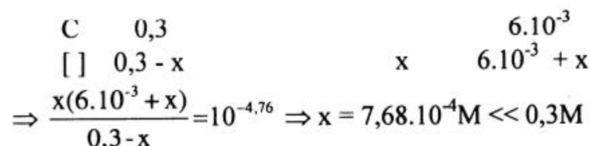
0,01	0,003		
0,004	-	0,006	0,006

TPGH: $Co(NH_3)_6^{3+}$ 0,006M; $Co(NH_3)_6^{2+}$ 0,004M; OH^- 0,006M; NH_3 0,3M

Vì β của các ion phức tương đối lớn và NH_3 dư nên ta có thể bỏ qua sự phân li của các ion phức. Tính pH theo cân bằng:



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{10^{-14}}{10^{-9,24}} = 10^{-4,76}$$



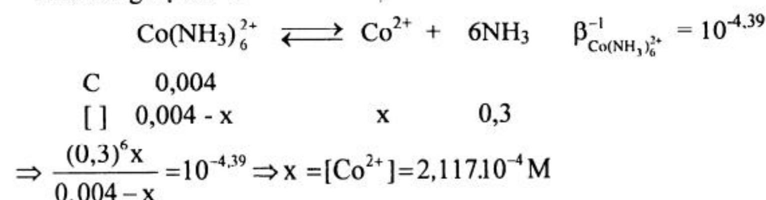
C 0,3 6.10^{-3}

[ ] 0,3 - x x 6.10^{-3} + x

$$\Rightarrow \frac{x(6.10^{-3}+x)}{0,3-x} = 10^{-4,76} \Rightarrow x = 7,68.10^{-4}M << 0,3M$$

$\Rightarrow [OH^-] = 6,768.10^{-3}M \Rightarrow pH = 11,83$

- Tính nồng độ Co^{2+}:



$$Co(NH_3)_6^{2+} \rightleftharpoons Co^{2+} + 6NH_3 \qquad \beta^{-1}_{Co(NH_3)_6^{2+}} = 10^{-4,39}$$

C 0,004

[ ] 0,004 - x x 0,3

$$\Rightarrow \frac{(0,3)^6 x}{0,004-x} = 10^{-4,39} \Rightarrow x = [Co^{2+}] = 2,117.10^{-4}M$$

b) Tính E_{pin}

- Tính E của điện cực Pt:

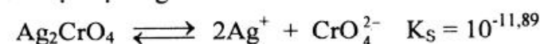
$[Co(NH_3)_6^{3+}] \approx C_{Co(NH_3)_6^{3+}} = 0,006M$ (vì β rất lớn và NH_3 dư)

$[Co(NH_3)_6^{2+}] = 0,004 - 2,117.10^{-4} = 3,788.10^{-3}M$

$$\Rightarrow E_{Co(NH_3)_6^{3+}/Co(NH_3)_6^{2+}} = E^0_{Co(NH_3)_6^{3+}/Co(NH_3)_6^{2+}} + \frac{0,059}{1}\lg\frac{[Co(NH_3)_6^{3+}]}{[Co(NH_3)_6^{2+}]}$$

$$\Rightarrow E_{Co(NH_3)_6^{3+}/Co(NH_3)_6^{2+}} = 0,0246 + 0,059\lg\frac{6.10^{-3}}{3,788.10^{-3}} = 0,0364V$$

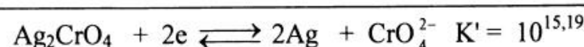
- Tính E của điện cực Ag:



$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-} \qquad K_S = 10^{-11,89}$$

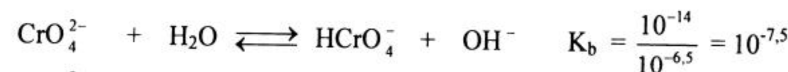


$$2x \mid Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag \qquad (K_2)^2 = 10^{\frac{2E^0_{Ag^+/Ag}}{0,059}} = 10^{27,08}$$



$$Ag_2CrO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Ag + CrO_4^{2-} \qquad K' = 10^{15,19}$$

$$\Rightarrow K' = 10^{\frac{2E^0_{Ag_2CrO_4/2Ag}}{0,059}} = 10^{15,19} \Rightarrow E^0_{Ag_2CrO_4/2Ag} = \frac{15,19.0,059}{2} = 0,448V$$



$$CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCrO_4^- + OH^- \qquad K_b = \frac{10^{-14}}{10^{-6,5}} = 10^{-7,5}$$

C 8.10^{-3}

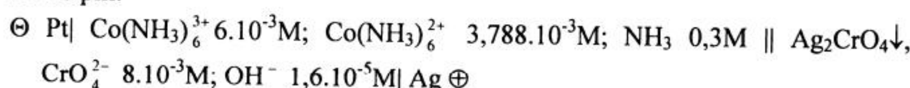
[ ] 8.10^{-3} - x x x

$$\Rightarrow \frac{x^2}{8.10^{-3}-x} = 10^{-7,5} \Rightarrow x = 1,6.10^{-5}M \Rightarrow [CrO_4^{2-}] \approx 8.10^{-3}M$$

$$\Rightarrow E_{Ag_2CrO_4/2Ag} = E^0_{Ag_2CrO_4/2Ag} + 0,059\lg\frac{1}{[CrO_4^{2-}]} = 0,448 + \frac{0,059}{2}\lg\frac{1}{8.10^{-3}}$$

$\Rightarrow E_{Ag_2CrO_4/2Ag} = 0,509V > E_{Co(NH_3)_6^{3+}/Co(NH_3)_6^{2+}}$ nên Ag là cực dương (catot) còn Pt là cực âm (anot).

Sơ đồ pin:



⊖ Pt| $Co(NH_3)_6^{3+}$ 6.10^{-3}M; $Co(NH_3)_6^{2+}$ $3,788.10^{-3}$M; NH_3 0,3M || Ag_2CrO_4↓, CrO_4^{2-} 8.10^{-3}M; OH^- $1,6.10^{-5}$M| Ag ⊕

$\Rightarrow E_{pin} = E_{catot} - E_{anot} = E_{Ag_2CrO_4/2Ag} - E_{Co(NH_3)_6^{3+}/Co(NH_3)_6^{2+}} = 0,509 - 0,0364 = 0,4726V$

III. ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ TẠO PHỨC ĐẾN HÌNH THÀNH KẾT TỦA. ĐỘ TAN CỦA PHỨC CHẤT

Phương pháp: Tương tự đặc điểm của hợp chất ít tan

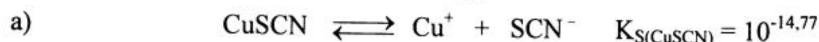
Ví dụ 1: a) Xác định độ tan của CuSCN trong dung dịch NH_3 0,1M.

Biết $K_{S(CuSCN)} = 10^{-14,77}$; $\beta_{Cu(NH_3)_2^+} = 10^{10,86}$.

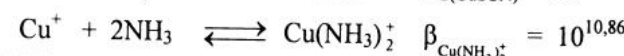
b) Cho $K_{S(AgSCN)} = 10^{-11,96}$; $K_{S(AgBr)} = 10^{-12,30}$. Xác định độ tan của mỗi muối khi chúng có mặt đồng thời trong dung dịch.

Giải

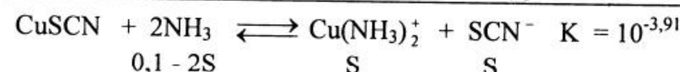
a)



$$CuSCN \rightleftharpoons Cu^+ + SCN^- \qquad K_{S(CuSCN)} = 10^{-14,77}$$



$$Cu^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^+ \qquad \beta_{Cu(NH_3)_2^+} = 10^{10,86}$$



$$CuSCN + 2NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^+ + SCN^- \qquad K = 10^{-3,91}$$

0,1 - 2S S S

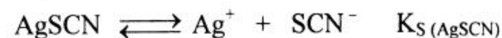
$$\Rightarrow \frac{S^2}{(0,1-2S)^2} = 10^{-3,91} \Rightarrow S = 10^{-2,96}M$$

$$\Rightarrow [Cu^+] = \frac{10^{-14,77}}{10^{-2,96}} = 10^{-11,81}M << [Cu(NH_3)_2]^+ = 10^{-2,96}M$$

⇒ Phép tính gần đúng trên chấp nhận được.

⇒ Độ tan của CuSCN trong dung dịch NH_3 0,1M là $10^{-2,96}$M

b) Gọi S_1 (mol.l^{-1}) là độ tan của AgSCN; S_2 (mol.l^{-1}) là độ tan của AgBr.



$$AgSCN \rightleftharpoons Ag^+ + SCN^- \quad K_{S\,(AgSCN)}$$



$$AgBr \rightleftharpoons Ag^+ + Br^- \quad K_{S\,(AgBr)}$$

$$\Rightarrow [Ag^+] = [SCN^-] + [Br^-] = \frac{K_{S(AgSCN)}}{[Ag^+]} + \frac{K_{S(AgBr)}}{[Ag^+]}$$

$$\Rightarrow [Ag^+] = \sqrt{K_{S(AgSCN)} + K_{S(AgBr)}} = \sqrt{10^{-11,96} + 10^{-12,3}} = 10^{-5,9}M$$

$$\Rightarrow S_1 = [SCN^-] = \frac{K_{S(AgSCN)}}{[Ag^+]} = \frac{10^{-11,96}}{10^{-5,9}} = 10^{-6,06}M$$

$$\Rightarrow S_2 = \frac{K_{S(AgBr)}}{[Ag^+]} = \frac{10^{-12,3}}{10^{-5,9}} = 10^{-6,4}M$$

Ví dụ 2: Có xuất hiện kết tủa không khi trộn những thể tích như nhau của hai dung dịch KBr và $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ đều có nồng độ 0,02M.

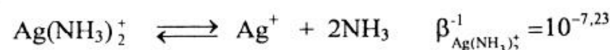
Cho: $\beta_{Ag(NH_3)_2^+} = 10^{7,23}; K_{S(AgBr)} = 10^{-12,30}$.

Giải

Giả sử chưa có kết tủa, sau khi trộn lẫn nồng độ các chất giảm một nửa:

$$[Br^-] = 0,01M; [Ag(NH_3)_2^+] = 0,01M$$

Trong dung dịch có cân bằng:



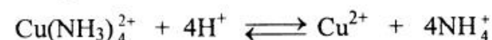
$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3 \quad \beta^{-1}_{Ag(NH_3)_2^+} = 10^{-7,23}$$

$$10^{-2} - x \qquad x \qquad 2x$$

$$\Rightarrow \frac{(2x)^2x}{10^{-2} - x} = 10^{-7,23} \Rightarrow x = [Ag^+] = 5,28.10^{-4}\,M$$

Do $[Ag^+][Cl^-] = 5,28.10^{-4}.10^{-2} = 5,28.10^{-6} > K_{S\,(AgBr)} = 10^{-12,3}$ nên có kết tủa AgBr xuất hiện.

Ví dụ 3: Có dung dịch $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 1M. Ion phức này phân huỷ trong môi trường axit theo phản ứng:



$$Cu(NH_3)_4^{2+} + 4H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_4^+$$

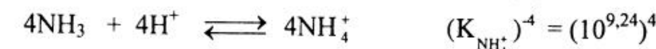
Ở pH nào thì 99% ion phức này bị phân huỷ.

Cho: $\beta_{Cu(NH_3)_4^{2+}} = 10^{11,75}; K_{NH_4^+} = 10^{-9,24}$.

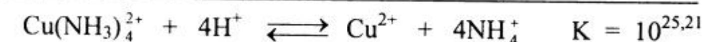
Giải



$$Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3 \quad \beta^{-1}_{Cu(NH_3)_4^{2+}} = 10^{-11,75}$$



$$4NH_3 + 4H^+ \rightleftharpoons 4NH_4^+ \quad (K_{NH_4^+})^{-4} = (10^{9,24})^4$$



$$Cu(NH_3)_4^{2+} + 4H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_4^+ \quad K = 10^{25,21}$$

C	1			
[ ]	10^{-2}	x	$1 - 10^{-2}$	$4(1 - 10^{-2})$

$$\Rightarrow \frac{(1-10^{-2})^5 4^4}{10^{-2}x^4} = 10^{25,21} \Rightarrow x = 10^{-5,2} = [H^+] \Rightarrow pH = 5,2$$

B. BÀI TẬP

1. a) Để thu hồi vàng có mặt trong các loại đá alumosilicat người ta nghiền vụn đá và cho tác dụng với dung dịch NaCN đồng thời sục không khí vào trong hỗn hợp phản ứng. Ở đây Au sẽ chuyển thành $Au(CN)_2^-$ tan trong nước. Sau khi đạt được cân bằng người ta thu hồi Au bằng cách tách dung dịch ra và cho tác dụng với Zn. Ở đây Zn khử $Au(CN)_2^-$ thành Au và tạo phức tan $Zn(CN)_4^{2-}$. Viết phương trình phản ứng dưới dạng ion rút gọn và tính hằng số cân bằng của các phản ứng.

b) Vàng trong tự nhiên thường ở dạng hợp kim với bạc và trong quá trình xử lí để thu hồi vàng thì bạc cũng bị những phản ứng tương tự. Viết phương trình phản ứng ion và tính hằng số cân bằng của các phản ứng.

c) Làm bay hơi 500 lít dung dịch chứa $Ag(CN)_2^-$ $3,0.10^{-3}$M và $Au(CN)_2^-$ $1,0.10^{-2}$M cho đến còn 1/2 thể tích dung dịch ban đầu rồi xử lí với 65 gam Zn. Hãy tính nồng độ $Ag(CN)_2^-$ và $Au(CN)_2^-$, sau khi phản ứng kết thúc.

d) Cần thiết lập nồng độ CN^- trong dung dịch $Au(CN)_2^-$ là bao nhiêu để 99% mol Au tồn tại dưới dạng ion phức $Au(CN)_2^-$. Cho: $\beta_{Au(CN)_2^-} = 4.10^{28}$.

$$E^0_{Zn(CN)_4^{2-}/Zn} = -1,26V; E^0_{Ag(CN)_2^-/Ag} = -0,31V; E^0_{Au(CN)_2^-/Au} = -0,6V; E^0_{O_2/2OH^-} = 0,404V.$$

2. Để xác định hằng số tạo phức (hay hằng số bền) của ion phức $Zn(CN)_4^{2-}$, người ta làm như sau: Thêm 99,9ml dung dịch KCN 1M vào 1ml dung dịch $ZnCl_2$ 0,1M để thu được 100ml dung dịch ion phức $Zn(CN)_4^{2-}$ (dung dịch A). Nhúng vào A hai điện cực: điện cực kẽm tinh khiết và điện cực so sánh calomen bão hòa có thế không đổi là 0,247V (điện cực so sánh trong trường hợp này là điện cực dương). Nối hai điện cực đó với một điện thế kế, đo hiệu điện thế giữa chúng được giá trị 1,6883V. Hãy xác định hằng số tạo phức của ion phức $Zn(CN)_4^{2-}$. Cho: $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,7628V; \frac{RT}{F}\ln = 0,0592\lg$ (ở 25^0C).

3. Cho pin: Pt| Fe^{3+} 0,05M, Fe^{2+} 0,5M || Mn^{2+} 0,02M, MnO_4^- 0,2M, H_2SO_4 xM | Pt, ở 25^0C. Bỏ qua sự tạo phức hiđroxo, H_2SO_4 phân li hoàn toàn.

a) Khi x = 0,5M thì phản ứng thì phản ứng xảy ra theo chiều nào? Viết phản ứng tổng quát khi pin hoạt động. Tính suất điện động của pin và hằng số cân bằng của phản ứng.

b) Thêm một lượng KCN vào điện cực bên trái của pin sao cho các phản ứng tạo phức xảy ra hoàn toàn. Suất điện động của pin là bao nhiêu?

c) Sục khí H_2S vào dung dịch X chứa $Zn(CN)_4^{2-}$ và $Cu(CN)_4^{3-}$ cho đến khi bão hòa. Kết tủa nào xuất hiện trước? Cho:

H_2S có $pK_{a1} = 7$; $pK_{a2} = 12,92$; $K_{S(ZnS)} = 10^{-21,6}; K_{S(Cu_2S)} = 10^{-47,6}; K_{a(HCN)} = 10^{-9,35}$.

$\beta_{Zn(CN)_4^{2-}} = 10^{12,6}$; $\beta_{Cu(CN)_4^{3-}} = 10^{30,29}$; $\beta_{Fe(CN)_6^{3-}} = 10^{42}$; $\beta_{Fe(CN)_6^{4-}} = 10^{35}$; $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$.

$E^0_{MnO_4^-,H^+/Mn^{2+},H_2O} = 1,51V$; $\frac{RT}{F}\ln = 0,059\lg$.

4. a) Có thể hòa tan 0,01 mol AgCl trong 100 ml dung dịch NH_3 1M không? Cho: $K_{S(AgCl)} = 1,8.10^{-10}$; $\beta_{Ag(NH_3)_2^+} = 1,0.10^8$.

b) Cho hỗn hợp gồm FeS và Cu_2S với tỉ lệ mol 1: 1 tác dụng với dung dịch HNO_3, thu được dung dịch A và khí B duy nhất. A tạo thành kết tủa trắng với $BaCl_2$; để trong không khí, B chuyển thành khí màu nâu đỏ B_1. Cho dung dịch A tác dụng với dung dịch NH_3, tạo ra dung dịch A_1 và kết tủa A_2. Nung A_2 ở nhiệt độ cao được chất rắn A_3. Viết các phương trình phản ứng ở dạng ion.

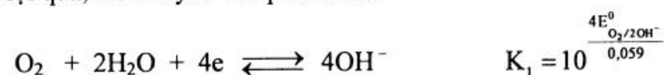
5. a) Hãy cho biết suất điện động của pin, chiều dòng điện xảy ra và phản ứng trong pin khi pin sau đây hoạt động: Ag | Ag^+ 0,001M || Cu^{2+} 0,1M | Cu.

b) Nếu thêm NH_3 đặc vào nửa bên trái của pin, sao cho nồng độ NH_3 tự do $[NH_3] = 0,1M$ (thể tích dung dịch thay đổi không đáng kể khi thêm NH_3) thì suất điện động, chiều dòng điện, phản ứng trong pin có gì thay đổi không?

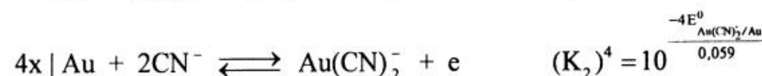
Cho: $E^0_{Ag^+/Ag} = 0,80V; E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34V; \beta_{Ag(NH_3)_2^+} = 10^{7,23}$.

C. HƯỚNG DẪN GIẢI

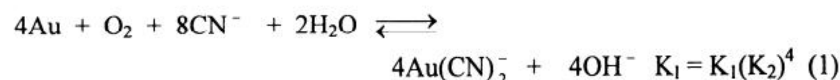
1. a) Đây là phương pháp xianua: Bản chất của phương pháp này là hoà tan vàng có trong quặng bằng dung dịch NaCN loãng (0,03 – 0,2%), đồng thời cho không khí lội qua, Au chuyển vào phức chất:



$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^- \qquad K_1 = 10^{\frac{4E^0_{O_2/2OH^-}}{0,059}}$$



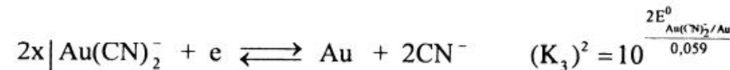
$$4x \mid Au + 2CN^- \rightleftharpoons Au(CN)_2^- + e \qquad (K_2)^4 = 10^{\frac{-4E^0_{Au(CN)_2^-/Au}}{0,059}}$$



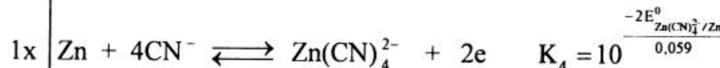
$$4Au + O_2 + 8CN^- + 2H_2O \rightleftharpoons 4Au(CN)_2^- + 4OH^- \qquad K_I = K_1(K_2)^4 \quad (1)$$

$$\Rightarrow K_I = 10^{\frac{4(E^0_{O_2/2OH^-} - E^0_{Au(CN)_2^-/Au})}{0,059}} = 10^{\frac{4(0,404+0,6)}{0,059}} = 10^{68,07}$$

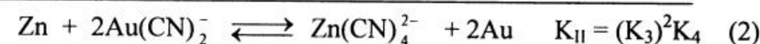
Sau đó cho dung dịch phức chất tác dụng với Zn, Au được tách ra:



$$2x \mid Au(CN)_2^- + e \rightleftharpoons Au + 2CN^- \qquad (K_3)^2 = 10^{\frac{2E^0_{Au(CN)_2^-/Au}}{0,059}}$$



$$1x \mid Zn + 4CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_4^{2-} + 2e \qquad K_4 = 10^{\frac{-2E^0_{Zn(CN)_4^{2-}/Zn}}{0,059}}$$

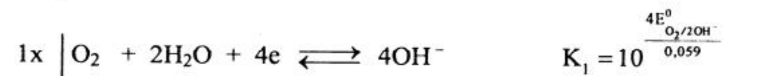


$$Zn + 2Au(CN)_2^- \rightleftharpoons Zn(CN)_4^{2-} + 2Au \qquad K_{II} = (K_3)^2K_4 \quad (2)$$

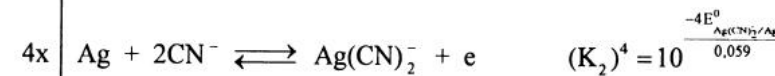
$$\Rightarrow K_{II} = 10^{\frac{2(E^0_{Au(CN)_2^-/Au} - E^0_{Zn(CN)_4^{2-}/Zn})}{0,059}} = 10^{\frac{2(-0,6+1,26)}{0,059}} = 10^{22,37}$$

K_I và K_{II} rất lớn nên (1) và (2) xảy ra hoàn toàn.

b) Hòa tan Ag:



$$1x \mid O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^- \qquad K_1 = 10^{\frac{4E^0_{O_2/2OH^-}}{0,059}}$$



$$4x \mid Ag + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- + e \qquad (K_2)^4 = 10^{\frac{-4E^0_{Ag(CN)_2^-/Ag}}{0,059}}$$

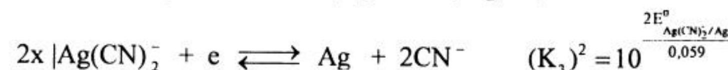




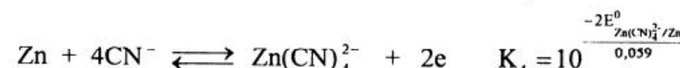
$$4Ag + O_2 + 8CN^- + 2H_2O \rightleftharpoons 4Ag(CN)_2^- + 4OH^- \qquad K_3 = K_1(K_2)^4 \quad (3)$$

$$\Rightarrow K_3 = 10^{\frac{4(E^0_{O_2/2OH^-} - E^0_{Ag(CN)_2^-/Ag})}{0,059}} = 10^{\frac{4(0,404+0,31)}{0,059}} = 10^{48,41}$$

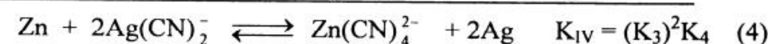
Sau đó cho dung dịch phức chất tác dụng với Zn, Ag được tách ra:



$$2x \mid Ag(CN)_2^- + e \rightleftharpoons Ag + 2CN^- \qquad (K_3)^2 = 10^{\frac{2E^0_{Ag(CN)_2^-/Ag}}{0,059}}$$



$$Zn + 4CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_4^{2-} + 2e \qquad K_4 = 10^{\frac{-2E^0_{Zn(CN)_4^{2-}/Zn}}{0,059}}$$



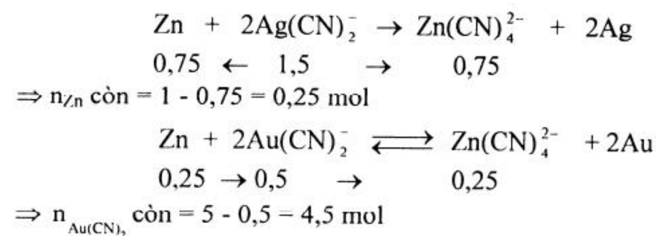
$$Zn + 2Ag(CN)_2^- \rightleftharpoons Zn(CN)_4^{2-} + 2Ag \qquad K_{IV} = (K_3)^2K_4 \quad (4)$$

$$\Rightarrow K_{IV} = 10^{\frac{2(E^0_{Ag(CN)_2^-/Ag} - E^0_{Zn(CN)_4^{2-}/Zn})}{0,059}} = 10^{\frac{2(-0,31+1,26)}{0,059}} = 10^{32,20}$$

K_{III} và K_{IV} đều rất lớn nên (3) và (4) xảy ra hoàn toàn.

c) $n_{Ag(CN)_2^-} = 500.3.10^{-3} = 1,5\,mol; n_{Au(CN)_2^-} = 10^{-2}.500 = 5\,mol; n_{Zn} = \frac{65}{65} = 1\,mol.$

Vì $K_{IV} >> K_{II}$ nên khi thêm Zn vào dung dịch chứa $Ag(CN)_2^-$ và $Au(CN)_2^-$ thì $Ag(CN)_2^-$ bị khử trước.



$$Zn + 2Ag(CN)_2^- \rightarrow Zn(CN)_4^{2-} + 2Ag$$

$$0,75 \leftarrow 1,5 \rightarrow 0,75$$

$\Rightarrow n_{Zn}$ còn = 1 - 0,75 = 0,25 mol

$$Zn + 2Au(CN)_2^- \rightleftharpoons Zn(CN)_4^{2-} + 2Au$$

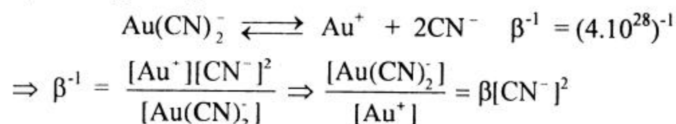
$$0,25 \rightarrow 0,5 \rightarrow 0,25$$

$\Rightarrow n_{Au(CN)_2}$ còn = 5 - 0,5 = 4,5 mol

Vậy:

$$[Ag(CN)_2^-] = 0,00M;\ [Au(CN)_2^-] = \frac{0,45}{2,5} = 0,18M.$$

d) Phương trình phân li:



$$Au(CN)_2^- \rightleftharpoons Au^+ + 2CN^- \quad \beta^{-1} = (4.10^{28})^{-1}$$

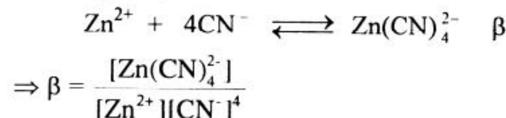
$$\Rightarrow \beta^{-1} = \frac{[Au^+][CN^-]^2}{[Au(CN)_2^-]} \Rightarrow \frac{[Au(CN)_2^-]}{[Au^+]} = \beta[CN^-]^2$$

Mặt khác:

$$\frac{[Au(CN)_2^-]}{[Au^+] + [Au(CN)_2^-]} = \frac{[Au(CN)_2^-]}{C_{Au}} \Rightarrow \frac{\beta[CN^-]^2}{1 + \beta[CN^-]^2} = \frac{99}{100}$$

$\Rightarrow [CN^-] = 10^{-13,30}M$

2. Phản ứng tạo phức:



$$Zn^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_4^{2-} \quad \beta$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{[Zn(CN)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}][CN^-]^4}$$

Theo đề ra, CN^- rất dư nên sự tạo phức được coi như xảy ra hoàn toàn.

$$[Zn(CN)_4^{2-}] = C = \frac{1.0,1}{100} = 10^{-4}M$$

$$[CN^-] = 1 - 4.10^{-4} \approx 1M$$

Để tính β thì cần xác định $[Zn^{2+}]$:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,0592}{2}\lg[Zn^{2+}]$$

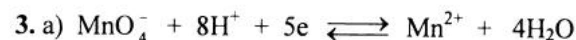
Mà:

$$E_{pin} = E_{cal} - E_{Zn^{2+}/Zn} = 0,247 - E_{Zn^{2+}/Zn} = 1,6883 \Rightarrow E_{Zn^{2+}/Zn} = -1,4413V$$

$$\Rightarrow -1,4413 = -0,7628 + \frac{0,0592}{2}\lg[Zn^{2+}] \Rightarrow [Zn^{2+}] = 10^{-22,92}M$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{10^{-4}}{10^{-22,92}.1} = 10^{18,92}$$

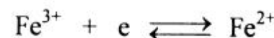
3. a)



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$\Rightarrow E_{MnO_4^-,H^+/Mn^{2+},H_2O} = E^0_{MnO_4^-,H^+/Mn^{2+},H_2O} + \frac{0,059}{5}\lg\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$= 1,51 + \frac{0,059}{5}\lg\frac{0,2.1^8}{0,02} = 1,522V$$



$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

$$\Rightarrow E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,77 + 0,059\lg\frac{0,05}{0,5} = 0,711V$$

$\Rightarrow E_{MnO_4^-,H^+/Mn^{2+},H_2O} > E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ nên điện cực Pt nhúng trong dung dịch Mn^{2+} 0,02M, MnO_4^- 0,2M, H_2SO_4 0,5M là điện cực dương (catot) và điện cực Pt nhúng trong dung dịch Fe^{3+} 0,05M, Fe^{2+} 0,5M là điện cực âm (anot).

Θ Pt| Fe^{3+} 0,05M, Fe^{2+} 0,5M || Mn^{2+} 0,02M, MnO_4^- 0,2M, H_2SO_4 0,5M | Pt ⊕

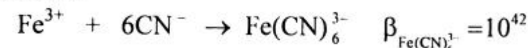
Phản ứng xảy ra trong pin:



$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O \quad K$$

Với $K = 10^{\frac{5(E_{MnO_4^-,H^+/Mn^{2+},H_2O} - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}})}{0,059}} = 10^{\frac{5(1,522 - 0,711)}{0,059}} = 10^{68,73}$

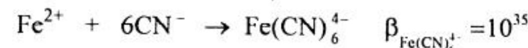
b) Khi cho KCN vào điện cực trái và $\beta_{Fe(CN)_6^{3-}}$, $\beta_{Fe(CN)_6^{4-}}$ rất lớn nên các phản ứng xảy ra hoàn toàn.



$$Fe^{3+} + 6CN^- \rightarrow Fe(CN)_6^{3-} \quad \beta_{Fe(CN)_6^{3-}} = 10^{42}$$



$$0,05 \rightarrow 0,05$$

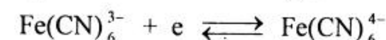


$$Fe^{2+} + 6CN^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-} \quad \beta_{Fe(CN)_6^{4-}} = 10^{35}$$



$$0,5 \rightarrow 0,5$$

$\Rightarrow [Fe(CN)_6^{3-}] = 0,05M;\ [Fe(CN)_6^{4-}] = 0,5M$



$$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$$

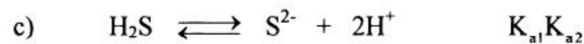
$$\Rightarrow E_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}} = E^0_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}} + 0,059\lg\frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$$

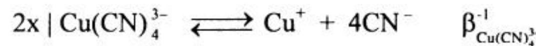
$$= E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059\lg\frac{\beta_{Fe(CN)_6^{4-}}}{\beta_{Fe(CN)_6^{3-}}} + 0,059\lg\frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$$

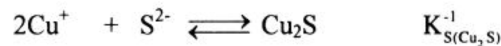
$$= 0,77 + 0,059\lg\frac{10^{35}}{10^{42}} + 0,059\lg\frac{0,05}{0,5} = 0,298V$$

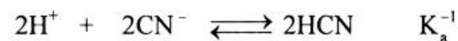
$\Rightarrow E_{pin} = 1,522 - 0,298 = 1,224V$

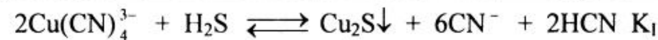
c)


$H_2S \rightleftharpoons S^{2-} + 2H^+ \qquad K_{a1}K_{a2}$

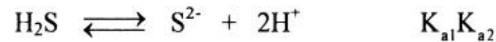

$2x \mid Cu(CN)_4^{3-} \rightleftharpoons Cu^+ + 4CN^- \qquad \beta^{-1}_{Cu(CN)_4^{3-}}$

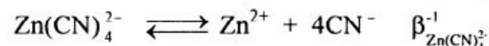

$2Cu^+ + S^{2-} \rightleftharpoons Cu_2S \qquad K^{-1}_{S(Cu_2S)}$

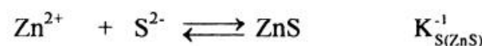

$2H^+ + 2CN^- \rightleftharpoons 2HCN \qquad K_a^{-1}$

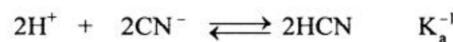

$2Cu(CN)_4^{3-} + H_2S \rightleftharpoons Cu_2S\downarrow + 6CN^- + 2HCN \quad K_I$

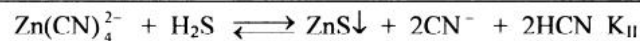
$\Rightarrow K_I = K_{a1}K_{a2}(\beta^{-1}_{Cu(CN)_4^{3-}})^2 K^{-1}_{S(Cu_2S)}(K_a^{-1})^2 = 10^{-14,2}$


$H_2S \rightleftharpoons S^{2-} + 2H^+ \qquad K_{a1}K_{a2}$


$Zn(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4CN^- \qquad \beta^{-1}_{Zn(CN)_4^{2-}}$


$Zn^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons ZnS \qquad K^{-1}_{S(ZnS)}$

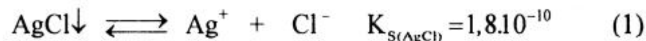

$2H^+ + 2CN^- \rightleftharpoons 2HCN \qquad K_a^{-1}$

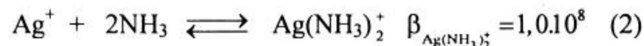

$Zn(CN)_4^{2-} + H_2S \rightleftharpoons ZnS\downarrow + 2CN^- + 2HCN \quad K_{II}$

$\Rightarrow K_{II} = K_{a1}K_{a2}\beta^{-1}_{Zn(CN)_4^{2-}} K^{-1}_{S(ZnS)}(K_a^{-1})^2 = 10^{7,78}$

$K_{II} >> K_I \Rightarrow$ Kết tủa ZnS xuất hiện trước.

4. a) Ta có:


$AgCl\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \qquad K_{S(AgCl)} = 1,8.10^{-10} \qquad (1)$


$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad \beta_{Ag(NH_3)_2^+} = 1,0.10^8 \qquad (2)$

Gọi S là độ tan của AgCl. Ta có:

$S = [Cl^-] = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = [Ag^+](1 + \beta_{Ag(NH_3)_2^+}[NH_3]^2)$

$\Rightarrow S^2 = [Ag^+][Cl^-] = K_S(1 + \beta_{Ag(NH_3)_2^+}[NH_3]^2)$

Vì $K_{S(AgCl)}$ bé; $\beta_{Ag(NH_3)_2^+}$ và C_{NH_3} lớn nên ta có thể bỏ qua $[Ag^+]$ bên cạnh $[Ag(NH_3)_2^+]$. Tổ hợp (1)(2) ta được:

$AgCl\downarrow + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- \qquad K = K_{S(AgCl)}\beta_{Ag(NH_3)_2^+} = 1,8.10^{-2}$

$\quad 1 - 2S \qquad\qquad S \qquad\qquad S$

$\Rightarrow \dfrac{S^2}{(1-2S)^2} = 1,8.10^{-2} \Rightarrow S = 0,105M$

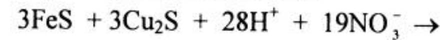
$\Rightarrow [Ag^+] = \dfrac{K_S}{[Cl^-]} = \dfrac{1,8.10^{-10}}{0,105} = 1,71.10^{-9}M << [Ag(NH_3)_2^+] = 0,105M$

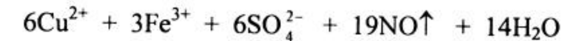
$\Rightarrow$ Cách giải gần đúng chấp nhận được.

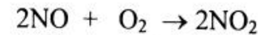
$\Rightarrow$ Số mol AgCl bị hòa tan: 0,105.0,1 = 0,0105 mol > 0,01 mol = n_{AgCl} ban đầu.

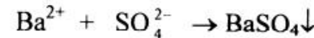
$\Rightarrow$ 0,01 mol AgCl tan hoàn toàn trong 100ml dung dịch NH_3 1M.

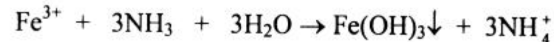
b) Các phương trình ion rút gọn:

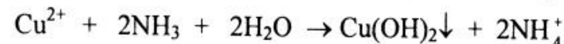

$3FeS + 3Cu_2S + 28H^+ + 19NO_3^- \rightarrow$

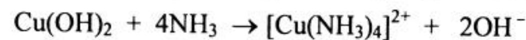

$6Cu^{2+} + 3Fe^{3+} + 6SO_4^{2-} + 19NO\uparrow + 14H_2O$

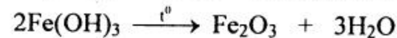

$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$


$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$


$Fe^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$

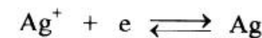

$Cu^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$


$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$

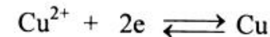

$2Fe(OH)_3 \xrightarrow{t^0} Fe_2O_3 + 3H_2O$

5.

a) Ta có:

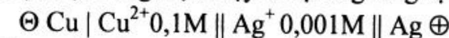

$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$

$\Rightarrow E_{Ag^+/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,059lg[Ag^+] = 0,8 + 0,059lg0,001 = 0,623V$


$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$

$\Rightarrow E_{Cu^{2+}/Cu} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + 0,059lg[Cu^{2+}] = 0,34 + 0,059lg0,1 = 0,281V$

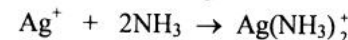
Do $E_{Cu^{2+}/Cu} < E_{Ag^+/Ag} \Rightarrow$ Điện cực Ag là điện cực dương (catot), điện cực Cu là điện cực âm (anot). Dòng điện chạy từ cực Ag sang cực Cu. Sơ đồ pin viết lại thành:


$\ominus$ Cu | Cu^{2+}0,1M || Ag^+ 0,001M || Ag $\oplus$

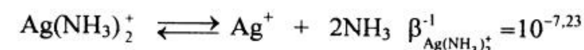
Suất điện động của pin:

$E_{pin} = E_{Ag^+/Ag} - E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,623 - 0,281 = 0,342V$

b) Thêm NH_3 vào cực dương:


$Ag^+ + 2NH_3 \rightarrow Ag(NH_3)_2^+$


$10^{-3} \quad \rightarrow \quad 10^{-3}$


$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3 \qquad \beta^{-1}_{Ag(NH_3)_2^+} = 10^{-7,23}$


C $\quad 10^{-3}$

[ ] $\quad 10^{-3} - x \qquad x \qquad 0,1$

$\Rightarrow \dfrac{x(0,1)^2}{10^{-3}-x} = 10^{-7,23} \Rightarrow x = 10^{-8,23}M = [Ag^+]$

$\Rightarrow E_{Ag^+/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,059lg[Ag^+] = 0,8 + 0,059lg10^{-8,23} = 0,314V$

$\Rightarrow E_{Cu^{2+}/Cu} < E_{Ag^{+}/Ag}$ nên chiều dòng điện và phản ứng trong pin không thay đổi. Suất điện động của pin giảm do $E_{Ag^{+}/Ag}$ giảm.

$$E_{pin} = E_{Ag^{+}/Ag} - E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,314 - 0,281 = 0,033V$$

Chuyên đề 3. CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH CHỨA HỢP CHẤT ÍT TAN

A. LÍ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

I. ĐỘ TAN VÀ TÍCH SỐ TAN

1. Khái niệm về độ tan và tích số tan

- Trong dung dịch bão hòa trong nước của hợp chất ít tan M_mA_n có cân bằng:



$$M_mA_n\downarrow \rightleftharpoons mM^{n+} + nA^{m-} \quad K_S$$

Nồng độ chất tan trong dung dịch bão hòa được gọi là độ tan S. Độ tan thường được biểu diễn theo số gam chất tan trong 100 gam dung môi nguyên chất; gam/lít hoặc biểu diễn theo số mol chất tan trong 1 lít dung dịch.

Khi cân bằng được thiết lập, ta có biểu thức tích số tan nhiệt động K_S:

$$K_S = (M^{n+})^m(A^{m-})^n$$

Nếu không kể ảnh hưởng của lực ion thì có thể chấp nhận gần đúng:

$$K_S \approx [M^{n+}]^m[A^{m-}]^n$$

2. Nguyên tắc tính độ tan từ tích số tan

- Mô tả các cân bằng xảy ra trong dung dịch, trong đó có cân bằng của hợp chất ít tan, các cân bằng phụ.
- Đánh giá mức độ xảy ra của các cân bằng phụ (căn cứ vào các hằng số cân bằng)
- Thiết lập biểu thức tính tích số tan.
- Thiết lập biểu thức tính các nồng độ phân tử khác sinh ra do quá trình phụ trong trường hợp cần thiết phải đánh giá gần đúng pH hoặc nồng độ các chất tạo phức.
- Tổ hợp các biểu thức rút ra với biểu thức tính tích số tan để đánh giá độ tan.

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ tan

- Thuốc thử dư không phản ứng với kết tủa thường làm giảm độ tan của kết tủa.
- Thuốc thử dư phản ứng với kết tủa làm độ tan tăng.
- pH ảnh hưởng đến quá trình tạo phức hiđroxo của ion kim loại và cũng ảnh hưởng đến sự proton hóa của anion là bazơ yếu.
- Chất tạo phức thường làm tăng độ tan của kết tủa, hoặc làm giảm quá trình kết tủa của ion kim loại.
- Lực ion (I) thường làm tăng độ tan vì khi tăng lực ion I, hệ số hoạt độ giảm.

Ví dụ 1:

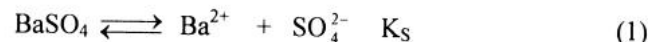
a) Tính độ tan của $BaSO_4$ trong dung dịch bão hoà $BaSO_4$.

Cho $K_{S(BaSO_4)} = 10^{-9,96}$; $\beta_{BaOH^+} = 10^{-13,4}$; $K_{HSO_4^-} = 10^{-2}$.

b) Tính độ tan của PbI_2 ở pH = 6,0. Cho $K_{S(PbI_2)} = 10^{-7,86}$; $\beta_{PbOH^+} = 10^{-7,8}$.

Giải

a) Quá trình hoà tan:

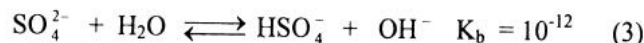


$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-} \quad K_S \quad (1)$$

Quá trình phụ:

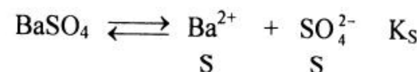


$$Ba^{2+} + H_2O \rightleftharpoons BaOH^+ + H^+ \quad \beta = 10^{-13,4} \quad (2)$$



$$SO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + OH^- \quad K_b = 10^{-12} \quad (3)$$

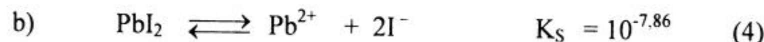
Các cân bằng (2) và (3) là quá bé, có thể bỏ qua các quá trình phụ và đánh giá độ tan theo (1):



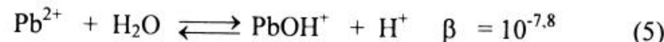
$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-} \quad K_S$$
$$\qquad\qquad S \qquad S$$

$$\Rightarrow S = \sqrt{K_S} = \sqrt{10^{-9,96}} = 1,05.10^{-5} M$$

b)



$$PbI_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^- \quad K_S = 10^{-7,86} \quad (4)$$



$$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+ \quad \beta = 10^{-7,8} \quad (5)$$

Gọi S là độ tan của PbI_2. Ta có:

$$[I^-] = 2S;\ [Pb^{2+}] + [PbOH^+] = S \Rightarrow [Pb^{2+}] = \frac{[H^+]S}{[H^+] + \beta}$$

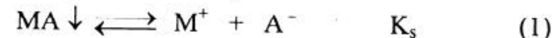
Mặt khác: $K_S = [Pb^{2+}][I^-]^2 = \frac{[H^+]S}{[H^+]+\beta}.(2S)^2$

$$\Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_S([H^+]+\beta)}{4[H^+]}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-7,86}(10^{-6}+10^{-7,8})}{4.10^{-6}}} = 1,52.10^{-3} M$$

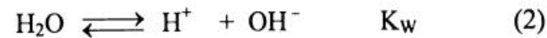
Nhận xét: Trong trường hợp tổng quát việc tính toán cân bằng của muối ít tan thường phức tạp vì ngoài quá trình hoà tan ra luôn có các quá trình phụ liên quan. Về nguyên tắc, trước khi tính toán phải mô tả đầy đủ các cân bằng có thể xảy ra trong hệ, và thiết lập một số phương trình liên hệ có liên quan với các ẩn số cần tìm và tổ hợp lại thành phương trình tổng quát.

Tuy vậy, việc tổ hợp như thế thường dẫn đến phương trình bậc cao rất phức tạp. Vì vậy, tuỳ từng trường hợp cụ thể mà chọn cách giải gần đúng thích hợp.

Ta hãy xét trường hợp tổng quát đơn giản khi cần tính độ tan của muối MA. Trong dung dịch có các quá trình sau đây:



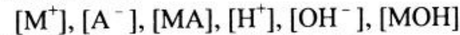
$$MA\downarrow \rightleftharpoons M^+ + A^- \quad K_s \quad (1)$$


$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_W \qquad (2)$$


$$M^+ + H_2O \rightleftharpoons MOH + H^+ \qquad \beta \qquad (3)$$


$$A^- + H^+ \rightleftharpoons HA \qquad K^{-1} \qquad (4)$$

Các ẩn số chưa biết:


$$[M^+], [A^-], [MA], [H^+], [OH^-], [MOH]$$

Cần phải thiết lập 6 phương trình liên hệ:

$$[M^+][A^-] = K_S \Rightarrow ma = K_S$$

$$[H^+] = \frac{K_W}{[OH^-]} \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]}$$

$$[MOH] = \frac{\beta[M^+]}{[H^+]} \Rightarrow [MOH] = \beta m[H^+]^{-1}$$

$$[HA] = K^{-1}[A^-][H^+] \Rightarrow [HA] = K^{-1}a[H^+]$$

Ở đây: $m = [M^+]$; $a = [A^-]$; $h = [H^+]$

Gọi độ tan của muối là S ta có:

$$S = [M^+] + [MOH] = [M^+](1 + \beta[H^+]^{-1})$$

Ta suy ra:

$$[M^+] = \frac{S}{1 + \beta[H^+]^{-1}}$$

$$S = [A^-] + [HA] = [A^-](1 + K^{-1}[H^+])$$

$$\Rightarrow [A^-] = \frac{S}{1 + K^{-1}[H^+]}$$

Theo định luật bảo toàn điện tích ta có:

$$[H^+] - [OH^-] + [M^+] - [A^-] = 0$$

Thay các đại lượng ở trên vào phương trình dưới ta được:

$$[H^+] - \frac{K_W}{[H^+]} + \frac{S}{1 + \beta[H^+]^{-1}} + \frac{S}{1 + K^{-1}[H^+]} = 0 \quad (*)$$

Mặt khác:

$$K_S = ma = \frac{S^2}{(1 + \beta[H^+]^{-1})(1 + K^{-1}[H^+])}$$

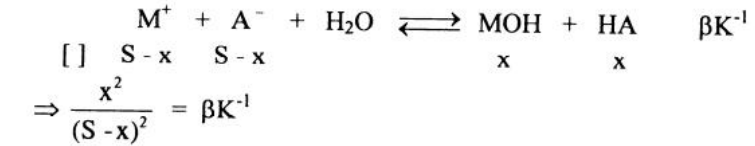
$$\Rightarrow S = \sqrt{K_S(1 + \beta[H^+]^{-1})(1 + K^{-1}[H^+])} \quad (**)$$

Thay S vào phương trình (*) ta sẽ được phương trình 1 ẩn đối với $[H^+]$. Nhưng việc tính $[H^+]$ sẽ rất phức tạp. Có thể tính toán đơn giản gần đúng bằng cách mới đầu tính $S = \sqrt{K_S}$ sau đó thay S vào (*) để được phương trình 1 ẩn đối với $[H^+]$. Giải phương trình này ta sẽ tìm được giá trị gần đúng của $[H^+]$. Đặt giá trị này vào (**) ta sẽ tìm được giá trị S chính xác hơn.

Trong trường hợp khi hai quá trình proton hoá của A^- và tạo phức hiđroxo của M^+ xảy ra với mức độ ngang nhau thì có thể tiến hành tính toán gần đúng theo cách sau. Gọi độ tan của muối là S. Ta có:

$$S = [M^+] + [MOH] = [A^-] + [HA]$$

Có thể tổ hợp các quá trình (3), (4) dưới dạng:


$$M^+ + A^- + H_2O \rightleftharpoons MOH + HA \qquad \beta K^{-1}$$

$$[\ ] \quad S - x \quad S - x \qquad\qquad x \qquad x$$

$$\Rightarrow \frac{x^2}{(S - x)^2} = \beta K^{-1}$$

Bởi vì: $[M^+][A^-] = K_S = (S - x)^2$

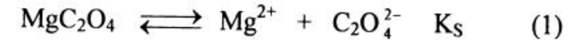
$$\Rightarrow x = \sqrt{\beta K^{-1}K_S} \Rightarrow S = \sqrt{K_S}(1 + \sqrt{\beta K^{-1}})$$

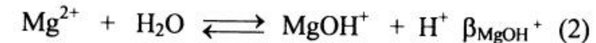
Dĩ nhiên phương pháp gần đúng trên chỉ được chấp nhận khi kiểm tra thấy hiệu $[H^+] - [OH^-]$ là đại lượng vô cùng nhỏ so với $[M^+]$ và $[A^-]$.

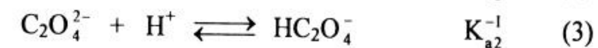
Ví dụ 2: Tính độ tan trong nước của kết tủa MgC_2O_4.

Cho $K_S = 1,6.10^{-5}$; $\beta_{MgOH^+} = 10^{-11,7}$; $K_{a2} = 10^{-4,25}$.

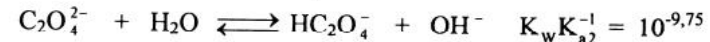
Giải


$$MgC_2O_4 \rightleftharpoons Mg^{2+} + C_2O_4^{2-} \qquad K_S \qquad (1)$$

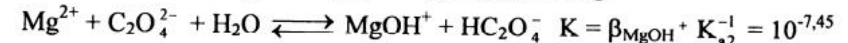

$$Mg^{2+} + H_2O \rightleftharpoons MgOH^+ + H^+ \qquad \beta_{MgOH^+} \qquad (2)$$


$$C_2O_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HC_2O_4^- \qquad K_{a2}^{-1} \qquad (3)$$

Vì quá trình proton hoá ion $C_2O_4^{2-}$.


$$C_2O_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HC_2O_4^- + OH^- \qquad K_W K_{a2}^{-1} = 10^{-9,75}$$

và quá trình tạo phức hiđroxo của Mg^{2+} ($\beta_{MgOH^+} = 10^{-11,7}$) chênh lệch nhau không nhiều nên có thể giải bằng phương pháp gần đúng.


$$Mg^{2+} + C_2O_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons MgOH^+ + HC_2O_4^- \qquad K = \beta_{MgOH^+} K_{a2}^{-1} = 10^{-7,45}$$

$$S - x \quad S - x \qquad\qquad x \qquad x$$

$$\Rightarrow S = \sqrt{K_S}(1 + \sqrt{\beta K_{a2}^{-1}}) = \sqrt{10^{-7,45}}\,(1 + \sqrt{10^{-11,7}.10^{4,25}}) = 4.10^{-3}M$$

$$[H^+] = \beta_{MgOH^+}.\frac{[Mg^{2+}]}{[MgOH]} = \beta_{MgOH^+}\frac{S - x}{x} = 1,1.10^{-8}M$$

$$[OH^-] = 9,1.10^{-7}.$$

Vì $[H^+] - [OH^-] = 9,10^{-7} << [Mg^{2+}]$, $[C_2O_4^{2-}]$ nên phép tính gần đúng có thể chấp nhận được.

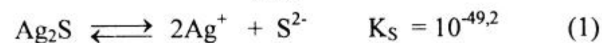
- Đối với các muối có độ tan quá bé thì mặc dù các ion có tham gia mạnh vào quá trình proton hoá hoặc quá trình tạo phức hiđroxo thì vẫn không ảnh hưởng rõ rệt đến môi trường của dung dịch, nên ta vẫn có thể chấp nhận dung dịch có môi

trường trung tính pH = 7. Trong trường hợp này việc tính toán sẽ đơn giản hơn vì ta đã biết nồng độ ion H^+. Việc tính độ tan theo công thức (**) là không khó.

Ví dụ 3: Tính độ tan của Ag_2S trong nước nguyên chất.

Cho $K_{S(Ag_2S)} = 10^{-49,2}$; $\beta_{AgOH} = 10^{-11,7}$; $K_{a1(H_2S)} = 10^{-7}$; $K_{a2(H_2S)} = 10^{-12,92}$.

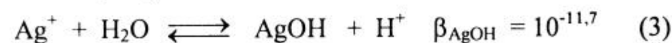
Giải



$$Ag_2S \rightleftharpoons 2Ag^+ + S^{2-} \qquad K_S = 10^{-49,2} \qquad (1)$$



$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ \qquad K_W = 10^{-14} \qquad (2)$$



$$Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^+ \qquad \beta_{AgOH} = 10^{-11,7} \qquad (3)$$

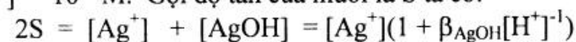


$$S^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HS^- \qquad K_{a2}^{-1} = 10^{12,92} \qquad (4)$$



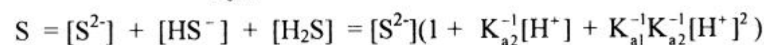
$$HS^- + H^+ \rightleftharpoons H_2S \qquad K_{a1}^{-1} = 10^{7} \qquad (5)$$

Vì độ tan gần đúng $S^0 = \sqrt[3]{10^{-49,2}/4} = 10^{-16,67} << 10^{-7}$ nên có thể coi các quá trình (3), (4), (5) không ảnh hưởng đến pH của nước và có thể chấp nhận $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ M. Gọi độ tan của muối là S ta có:



$$2S = [Ag^+] + [AgOH] = [Ag^+](1 + \beta_{AgOH}[H^+]^{-1})$$

$$\Rightarrow [Ag^+] = \frac{2S}{1 + \beta_{AgOH}[H^+]^{-1}}$$



$$S = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] = [S^{2-}](1 + K_{a2}^{-1}[H^+] + K_{a1}^{-1}K_{a2}^{-1}[H^+]^2)$$

$$\Rightarrow [S^{2-}] = \frac{S}{1 + K_{a2}^{-1}[H^+] + K_{a1}^{-1}K_{a2}^{-1}[H^+]^2}$$

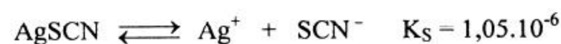
Mà: $K_S = [S^{2-}][Ag^+]^2$

$$\Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_S(1 + \beta_{AgOH}[H^+]^{-1})(1 + K_{a2}^{-1}[H^+] + K_{a1}^{-1}K_{a2}^{-1}[H^+]^2)}{4}} = 2,95.10^{-15}$$

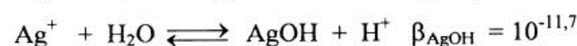
Ví dụ 4: Tính tích số tan của AgSCN và cân bằng trong dung dịch bão hòa AgSCN.

Cho $S_{AgSCN} = 1,05.10^{-6}$M; $\beta_{AgOH} = 10^{-11,7}$.

Giải



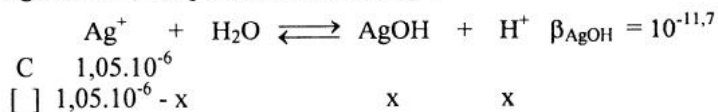
$$AgSCN \rightleftharpoons Ag^+ + SCN^- \qquad K_S = 1,05.10^{-6}$$



$$Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^+ \qquad \beta_{AgOH} = 10^{-11,7}$$

$$S = [SCN^-] = [Ag^+] + [AgOH] = 1,05.10^{-6}$$

Đánh giá mức độ tạo phức hiđroxo của Ag^+:



$$Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^+ \qquad \beta_{AgOH} = 10^{-11,7}$$

	Ag^+		$AgOH$	H^+
C	$1,05.10^{-6}$			
[ ]	$1,05.10^{-6}$ - x		x	x

$$\Rightarrow \frac{x^2}{1,05.10^{-6} - x} = 10^{-11,7} \Rightarrow x = 1,45.10^{-9} << 1,05.10^{-6} \Rightarrow [Ag^+] \approx 1,05.10^{-6}M$$

$\Rightarrow K_S = [Ag^+][SCN^-] = (1,05.10^{-6})^2 = 1,103.10^{-12}$.

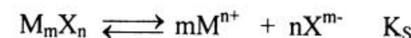
Cân bằng trong dung dịch:

$$[AgOH] = [H^+] = 1,45.10^{-5}M; \; [OH^-] = \frac{10^{-14}}{1,45.10^{-9}} = 10^{-5,16}M.$$

$$[SCN^-] = [Ag^+] = 1,05.10^{-6}M$$

II. SỰ HÒA TAN KẾT TỦA KHÓ TAN TRONG NƯỚC

Đối với muối M_mX_n



$$M_mX_n \rightleftharpoons mM^{n+} + nX^{m-} \qquad K_S$$

Điều kiện hoà tan kết tủa là phải thiết lập điều kiện để tích số ion trong dung dịch bé hơn tích số tan.

$$C^m_{M^{n+}}.C^n_{X^{m-}} < K_S$$

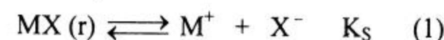
Muốn vậy phải làm giảm nồng độ của các ion trong dung dịch bão hoà bằng các biện pháp sau đây:

- Chuyển các anion của muối là bazơ yếu thành axit liên hợp ít phân li, bằng tác dụng của axit mạnh hơn
- Chuyển các ion kim loại thành phức bền dưới tác dụng của một số chất tạo phức thích hợp
- Chuyển ion trong dung dịch thành dạng oxi hoá - khử bằng một thuốc thử oxi hoá - khử thích hợp.

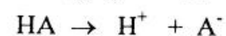
1. Hoà tan kết tủa khó tan trong axit

Đối với trường hợp muối khó tan mà anion của nó là bazơ yếu thì có thể dùng axit mạnh hơn làm dung môi hoà tan.

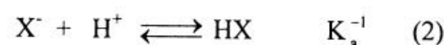
Đối với trường hợp tổng quát và đơn giản khi hoà tan muối MX trong axit mạnh HA ta có các quá trình sau:



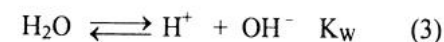
$$MX\,(r) \rightleftharpoons M^+ + X^- \qquad K_S \qquad (1)$$



$$HA \rightarrow H^+ + A^-$$



$$X^- + H^+ \rightleftharpoons HX \qquad K_a^{-1} \qquad (2)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_W \qquad (3)$$

Gọi S là độ tan của MX ta có:

$$S = [M^+] = [X^-] + [HX] = [X^-](1 + K_a^{-1}[H^+])$$

Mà: $\quad [M^+][X^-] = K_S \Rightarrow [X^-] = \frac{K_S}{S}$

$$\Rightarrow S = \frac{K_S}{S}(1 + K_a^{-1}[H^+]) \qquad (4)$$

Phương trình trung hoà điện:

$$[H^+] - [OH^-] - [X^-] + [M^+] - [A^-] = 0$$

Ở đây: $[H^+] >> [OH^-]$; $[A^-] = C_{HA} = C$ ta được phương trình:

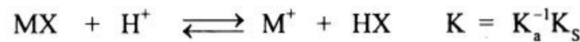
$$[H^+] + S - \frac{K_S}{S} - C = 0 \Rightarrow [H^+] = C + \frac{K_S}{S} - S \quad (5)$$

Thay (5) vào (4) ta rút ra:

$$S^3 + \frac{K_S}{K_a}S^2 - \frac{K_S}{K_a}(K_a + C)S - \frac{K_S^2}{K_a} = 0 \quad (6)$$

Giải phương trình trên ta sẽ tìm được S.

Nếu tích số tan của muối bé và khi $K_{a(HX)}^{-1}$ lớn thì có thể coi sản phẩm chủ yếu của sự hoà tan là HX và có thể đánh giá gần đúng bằng cách tổ hợp (1) và (2).



$$MX + H^+ \rightleftharpoons M^+ + HX \qquad K = K_a^{-1}K_S$$

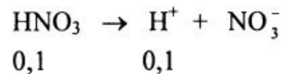
C   C

[ ]   C - S   S   S

$\Rightarrow \frac{S^2}{K-S} = K$. Từ biểu thức này ta dễ dàng tính được giá trị S. Tuy nhiên, cách giải trên chỉ được chấp nhận nếu kiểm tra lại kết quả cho thấy $[HX] >> [X^-]$.

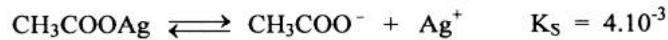
Ví dụ 1: Tính độ tan của bạc axetat (CH_3COOAg) trong 1 lít HNO_3 0,1M. Cho: $K_{S(CH_3COOAg)} = 4.10^{-3}; K_{a(CH_3COOH)} = 10^{-4,74}$.

Giải

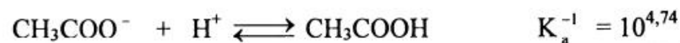


$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$

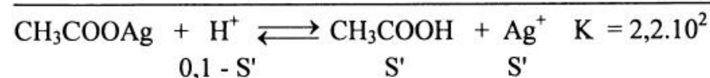
0,1   0,1



$$CH_3COOAg \rightleftharpoons CH_3COO^- + Ag^+ \qquad K_S = 4.10^{-3}$$



$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH \qquad K_a^{-1} = 10^{4,74}$$



$$CH_3COOAg + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH + Ag^+ \qquad K = 2,2.10^2$$

0,1 - S'   S'   S'

$$\Rightarrow \frac{S'^2}{0,1-S'} = 2,2.10^2 \Rightarrow S' \approx 0,1M$$

$$\Rightarrow [Ag^+] = [CH_3COOH] = 0,1M$$

$$\Rightarrow [CH_3COO^-] = \frac{K_S}{[Ag^+]} = \frac{4.10^{-3}}{0,1} = 4.10^{-2}M$$

$\Rightarrow [CH_3COOH]$ không lớn hơn nhiều so với $[CH_3COO^-]$ nên cách giải gần đúng như trên là chưa chính xác. Nghĩa là không thể bỏ qua $[CH_3COO^-]$ bên cạnh $[CH_3COOH]$.

Ta có: $K_S = [Ag^+][CH_3COO^-] = \frac{S^2K_a}{[H^+] + K_a} \Rightarrow [H^+] = K_a(\frac{S^2}{K_S} - 1)$ (1)

Thay S' vào (1) ta được:

$$[H^+] = 10^{-4,74}(\frac{0,1^2}{4.10^{-3}} - 1) = 2,7.10^{-5}M$$

Phương trình trung hòa điện:

$$[H^+] - [OH^-] + [Ag^+] - [CH_3COO^-] - [NO_3^-] = 0$$

$$\Rightarrow [H^+] - \frac{K_W}{[H^+]} + S + \frac{K_S}{S} - C = 0$$

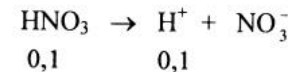
Khi $[H^+] = 2,7.10^{-5}M$ thì $[H^+] >> \frac{K_W}{[H^+]}$ nên

$$[H^+] + S + \frac{K_S}{S} - C = 0 \Rightarrow S^2 + ([H^+] - C)S + K_S = 0$$

$$\Rightarrow S^2 + (2,7.10^{-5} - 0,1)S + 4.10^{-3} = 0 \Rightarrow S = 0,05M$$

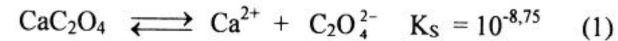
Ví dụ 2: Đánh giá độ tan của CaC_2O_4 trong HNO_3 0,1 M. Cho $H_2C_2O_4$ có $K_{a1} = 10^{-1,27}$ và $K_{a2} = 10^{-4,25}$.

Giải

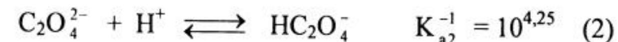


$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$

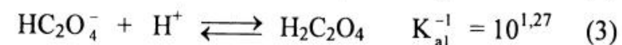
0,1   0,1



$$CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \qquad K_S = 10^{-8,75} \quad (1)$$

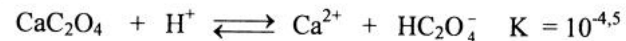


$$C_2O_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HC_2O_4^- \qquad K_{a2}^{-1} = 10^{4,25} \quad (2)$$

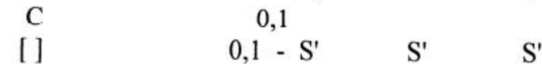


$$HC_2O_4^- + H^+ \rightleftharpoons H_2C_2O_4 \qquad K_{a1}^{-1} = 10^{1,27} \quad (3)$$

Ở đây, $K_{a2}^{-1} >> K_{a1}^{-1}$ và K_{a1}^{-1} lại tương đối không lớn nên có thể giả thiết sản phẩm của sự hoà tan chủ yếu tồn tại dưới $HC_2O_4^-$ hơn là $H_2C_2O_4$. Tổ hợp (1), (2) ta được:



$$CaC_2O_4 + H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HC_2O_4^- \qquad K = 10^{-4,5}$$



C   0,1

[ ]   0,1 - S'   S'   S'

$$\Rightarrow \frac{S'^2}{0,1-S'} = 10^{-4,5} \Rightarrow S' = 10^{-2,75}M$$

Như vậy: $[HC_2O_4^-] = [Ca^{2+}] = 10^{-2,75}M$; $[H^+] \approx 0,1M$

$\Rightarrow [H_2C_2O_4] = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{K_{a1}} = 10^{-2,48}$ phép tính gần đúng chưa thoả mãn vì $[HC_2O_4^-]$ lớn hơn nồng độ của $[H_2C_2O_4]$ không nhiều.

Ta lại có: $K_S = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]$

$S = [Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}](1 + K_{a2}^{-1}[H^+] + K_{a1}^{-1}K_{a2}^{-1}[H^+]^2)$

$\Rightarrow S^2 = K_S(1 + K_{a2}^{-1}[H^+] + K_{a1}^{-1}K_{a2}^{-1}[H^+]^2)$

Thay S' vào phương trình trên ta tìm được $[H^+] = 10^{-1,29}M$

Xuất phát từ phương trình trung hoà điện:

$$[H^+] - [OH^-] + 2[Ca^{2+}] - [HC_2O_4^-] - 2[C_2O_4^{2-}] - [Cl^-] = 0$$

Ở $[H^+] = 10^{-1,29}M$: Bỏ qua $[OH^-]$ bên cạnh $[H^+]$ và $[C_2O_4^{2-}]$ bên cạnh $[HC_2O_4^-]$ ta suy ra:

$$[H^+] + 2S - \frac{SK_{a1}}{[H^+] + K_{a1}} - C = 0 \Rightarrow S = \frac{(C - [H^+])([H^+] + K_{a1})}{2[H^+] + K_{a1}}$$

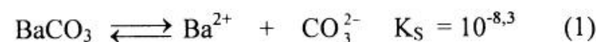
Thay $[H^+] = 10^{-1,29}$ vào biểu thức trên ta sẽ tìm được $S = 3,27.10^{-2}M$

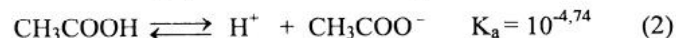
- Trường hợp sản phẩm của sự hoà tan là chất khí thì cần chú ý rằng nồng độ cực đại của khí trong nước bằng độ tan của nó. Nếu nồng độ của khí vượt quá độ tan thì sẽ bay ra và chỉ giữ lại một phần tương ứng bằng độ tan của nó. Trong trường hợp này khi tính toán phải thay nồng độ cân bằng của khí bằng độ tan.

Ví dụ 3: Tính độ tan của $BaCO_3$ trong CH_3COOH 0,1M. Cho: $L_{CO_2} = 3,8.10^{-2}$ (Độ tan của CO_2 ở 20^0C).

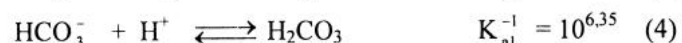
$K_{S(BaCO_3)} = 10^{-8,3}; K_{a(CH_3COOH)} = 10^{-4,74}; K_{a1(H_2CO_3)} = 10^{-6,35}; K_{a2(H_2CO_3)} = 10^{10,33}$.

Giải

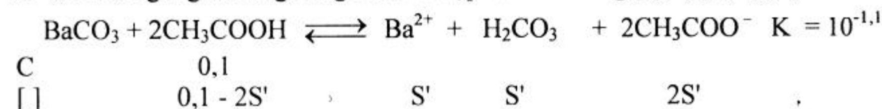

$BaCO_3 \rightleftharpoons Ba^{2+} + CO_3^{2-} \quad K_S = 10^{-8,3} \quad (1)$


$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^- \quad K_a = 10^{-4,74} \quad (2)$


$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^- \quad K_{a2}^{-1} = 10^{10,33} \quad (3)$


$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 \quad K_{a1}^{-1} = 10^{6,35} \quad (4)$

Có thể đánh giá gần đúng bằng cách tổ hợp các cân bằng (1), (2), (3), (4):

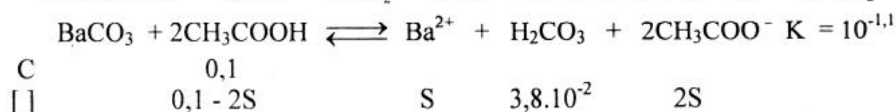

$BaCO_3 + 2CH_3COOH \rightleftharpoons Ba^{2+} + H_2CO_3 + 2CH_3COO^- \quad K = 10^{-1,1}$

C: 0,1

[ ]: 0,1 - 2S' ; S' ; S' ; 2S'

$$\Rightarrow \frac{4S'^4}{(0,1 - 2S')^2} = 10^{-1,1} \Rightarrow S' = 4,3.10^{-2}M$$

Do $[H_2CO_3] = 4,3.10^{-2} > L_{CO_2} = 3,8.10^{-2}$ nên cần thay $[H_2CO_3]$ bằng L_{CO_2}


$BaCO_3 + 2CH_3COOH \rightleftharpoons Ba^{2+} + H_2CO_3 + 2CH_3COO^- \quad K = 10^{-1,1}$

C: 0,1

[ ]: 0,1 - 2S ; S ; $3,8.10^{-2}$; 2S

$$\Rightarrow \frac{3,8.10^{-2}.4S^3}{(0,1 - 2S)^2} = 10^{-1,1} \Rightarrow S = 0,025M$$

Như vậy, độ tan của $BaCO_3$ trong dung dịch CH_3COOH 0,1M là S = 0,025M.

2. Hoà tan các kết tủa khó tan trong dung môi tạo phức

Các chất có khả năng tạo phức với một trong các ion của kết tủa thường được dùng để hoà tan kết tủa đó. Việc tính toán độ tan ở đây tương đối phức tạp. Bởi vì trong trường hợp tổng quát phải kể đến 5 loại cân bằng:

- Cân bằng giữa tướng rắn và dung dịch bão hoà
- Cân bằng tạo phức hiđroxo của kim loại
- Cân bằng proton hoá của anion của kết tủa là bazơ yếu
- Cân bằng proton hoá của chất tạo phức phụ, thường là bazơ yếu.
- Cân bằng giữa ion kim loại và chất tạo phức.

Việc mô tả đầy đủ các loại cân bằng và thiết lập phương trình liên hệ dựa trên việc tổ hợp các định luật tác dụng khối lượng và các định luật bảo toàn nồng độ, bảo toàn điện tích. Việc tính toán gần đúng thường được dựa trên việc loại bỏ các loại cân bằng nói trên trong điều kiện cụ thể của bài toán. Khi độ tan của muối bé và khi phức tạo thành khá bền thì có thể không cần kể đến các cân bằng tạo phức hiđroxo của kim loại. Khi nồng độ chất tạo phức rất dư thì có thể coi sản phẩm chủ yếu của quá trình hoà tan phức là phức có số phối trí cao nhất; khi nồng độ chất tạo phức tương đối bé thì ngược lại có thể coi sản phẩm chủ yếu của quá trình hoà tan phức là phức có số phối trí thấp nhất, ...Tất nhiên, trong mỗi trường hợp đều phải kiểm tra lại giả thiết gần đúng đã nêu.

Ví dụ: a) Tính độ tan của AgI trong dung dịch NH_3 0,01M. Cho:

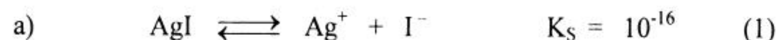
$K_{S(AgI)} = 10^{-16}; \beta_{Ag(NH_3)^+} = 10^{3,32}; \beta_{Ag(NH_3)_2^+} = 10^{7,24}; \beta_{AgOH} = 10^{-11,7}; K_{NH_4^+} = 10^{-9,24}$.

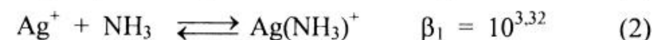
b) Tính độ tan của AgBr trong dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,1M.

Cho: $K_{S\,(AgBr)} = 10^{-12,3}; \beta_{Ag(S_2O_3)_2^{3-}} = 10^{13,46}$.

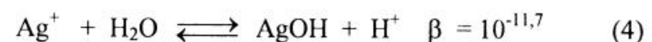
Giải

a)


$AgI \rightleftharpoons Ag^+ + I^- \quad K_S = 10^{-16} \quad (1)$


$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+ \quad \beta_1 = 10^{3,32} \quad (2)$

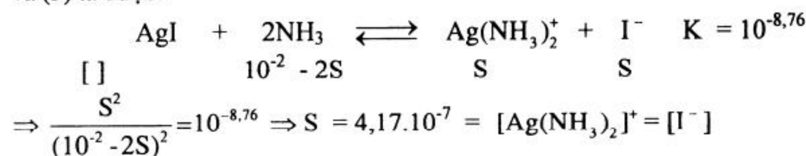

$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \quad \beta_2 = 10^{7,24} \quad (3)$


$Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^+ \quad \beta = 10^{-11,7} \quad (4)$


$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+ \quad K_a^{-1} = 10^{9,24} \quad (5)$

Vì K_S bé nên ta có thể coi $[Ag^+]$, [AgOH] là rất bé so với $[Ag(NH_3)^+]$ và $[Ag(NH_3)_2^+]$. Dung dịch có môi trường kiềm nên có thể coi quá trình proton hoá (5) xảy ra không đáng kể nghĩa là $[NH_4^+] << [NH_3]$.

Mặt khác $\beta_1 << \beta_2$ và vì K_S bé nên có thể coi $[Ag(NH_3)^+] << [Ag(NH_3)_2^+]$. Như vậy có thể coi cân bằng chủ yếu trong dung dịch là cân bằng (1) và (3). Tổ hợp (1) và (3) ta được:



$$AgI + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + I^- \quad K = 10^{-8,76}$$

$$[\ ] \quad 10^{-2} - 2S \quad S \quad S$$

$$\Rightarrow \frac{S^2}{(10^{-2} - 2S)^2} = 10^{-8,76} \Rightarrow S = 4,17.10^{-7} = [Ag(NH_3)_2]^+ = [I^-]$$

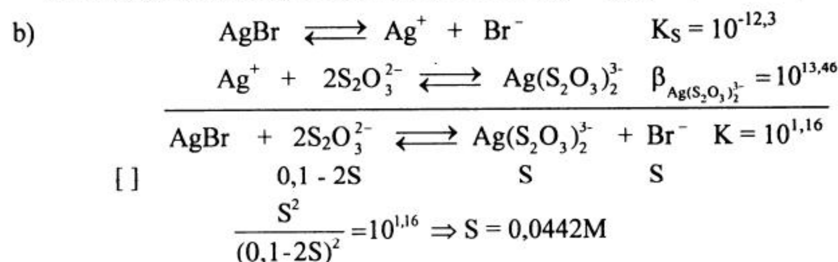
Để kiểm tra lại ta tính:

$$[Ag^+] = \frac{K_S}{[I^-]} = 2,4.10^{-10}M; \ [NH_3] \approx 10^{-2}M;$$

$$[Ag(NH_3)^+] = \beta_1[Ag^+][NH_3] = 5,01.10^{-9}M << [Ag(NH_3)_2]^+$$

Như vậy giả thiết về sự tồn tại chủ yếu của $[Ag(NH_3)_2^+]$ được xác nhận.

b)



$$AgBr \rightleftharpoons Ag^+ + Br^- \quad K_S = 10^{-12,3}$$

$$Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-} \quad \beta_{Ag(S_2O_3)_2^{3-}} = 10^{13,46}$$

$$AgBr + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-} + Br^- \quad K = 10^{1,16}$$

$$[\ ] \quad 0,1 - 2S \quad S \quad S$$

$$\frac{S^2}{(0,1-2S)^2} = 10^{1,16} \Rightarrow S = 0,0442M$$

3. Hoà tan các kết tủa khó tan trong các chất oxi hoá - khử

Nếu một trong các ion của kết tủa có tính oxi hoá hay khử thì người ta thường dùng các dung môi có tính khử hay tính oxi hoá để hoà tan kết tủa đó. Trong trường hợp này có thể các cân bằng hoà tan dưới dạng:



$$M_mX_n \rightleftharpoons mM^{n+} + nX^{m-} \quad K_S$$



$$X^{m-} \rightleftharpoons X + me \quad K_1^{-1} = 10^{\frac{-mE^0_{X/X^{m-}}}{0,059}}$$

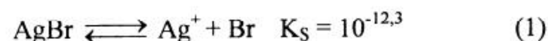


$$A^{p+} + pe \rightleftharpoons A \quad K_2 = 10^{\frac{-pE^0_{A^{p+}/A}}{0,059}}$$

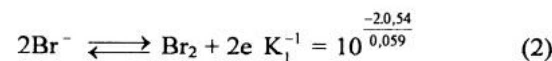
Trong trường hợp độ tan của kết tủa tương đối bé và khi nồng độ của A^{p+} tương đối lớn thì có thể tính toán độ tan của kết tủa bằng cách tổ hợp 3 cân bằng trên sau khi đã nhân chúng với hệ số tỉ lượng tương ứng.

Ví dụ 1: Tính độ tan của AgBr trong dung dịch $Fe_2(SO_4)_3$ 0,1M đã được axit hoá bằng H_2SO_4. Cho: $K_{S\,(AgBr)} = 10^{-12,3}$; $E^0_{I_2/2I^-} = +0,54V$; $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,77V$.

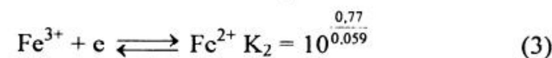
Giải



$$AgBr \rightleftharpoons Ag^+ + Br \quad K_S = 10^{-12,3} \quad (1)$$

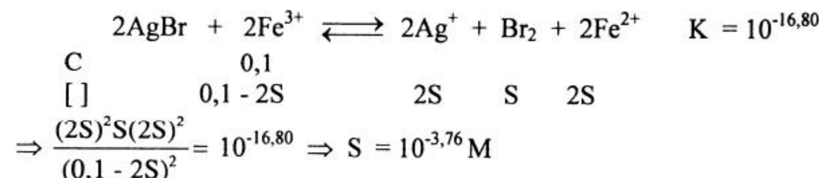


$$2Br^- \rightleftharpoons Br_2 + 2e \quad K_1^{-1} = 10^{\frac{-2.0,54}{0,059}} \quad (2)$$



$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+} \quad K_2 = 10^{\frac{0,77}{0.059}} \quad (3)$$

Dung dịch có môi trường axit nên ta có thể bỏ qua cân bằng tạo phức hiđroxo của Ag^+ và Fe^{3+}. Vì tích số tan của AgBr bé nên có thể tổ hợp các cân bằng trên sau khi đã nhân (1) và (3) với 2.



$$2AgBr + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons 2Ag^+ + Br_2 + 2Fe^{2+} \quad K = 10^{-16,80}$$

$$C \quad 0,1$$

$$[\ ] \quad 0,1 - 2S \quad 2S \quad S \quad 2S$$

$$\Rightarrow \frac{(2S)^2S(2S)^2}{(0,1 - 2S)^2} = 10^{-16,80} \Rightarrow S = 10^{-3,76}M$$

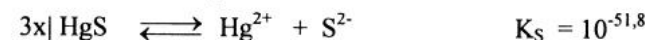
Trong trường hợp phản ứng hoà tan có khí bay ra thì khi tính toán cần lưu ý so sánh nồng độ tính toán được của khí với độ tan của nó ở nhiệt độ đó.

Ví dụ 2: Tính độ tan của kết tủa HgS trong HNO_3 0,01M. Cho:

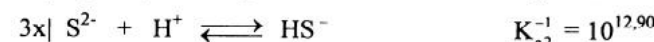
$K_{S(HgS)} = 10^{-51,8}; K_{a1(H_2S)} = 10^{-7,02}; K_{a2(H_2S)} = 10^{-12,90}; E^0_{NO_3^-,H^+/NO,H_2O} = 0,96V; L_{NO} = 10^{-2,72}$.

Giải

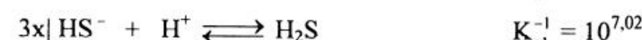
Quá trình hoà tan có thể xảy ra:



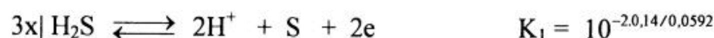
$$3x|\ HgS \rightleftharpoons Hg^{2+} + S^{2-} \quad K_S = 10^{-51,8}$$



$$3x|\ S^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HS^- \quad K_{a2}^{-1} = 10^{12,90}$$



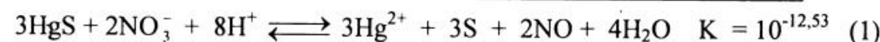
$$3x|\ HS^- + H^+ \rightleftharpoons H_2S \quad K_{a1}^{-1} = 10^{7,02}$$



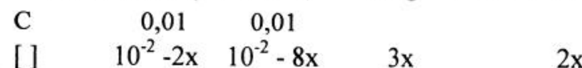
$$3x|\ H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S + 2e \quad K_1 = 10^{-2.0,14/0,0592}$$



$$2\,x\,|\,NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O \quad K_2 = 10^{3.0,96/0,0592}$$



$$3HgS + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3Hg^{2+} + 3S + 2NO + 4H_2O \quad K = 10^{-12,53} \quad (1)$$



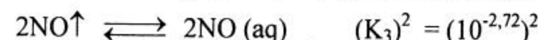
$$C \quad 0,01 \quad 0,01$$

$$[\ ] \quad 10^{-2} - 2x \quad 10^{-2} - 8x \quad 3x \quad 2x$$

Vì NO là chất khí nên trong biểu thức tác dụng khối lượng phải được biểu diễn ở dạng áp suất riêng phần.

$$K = \frac{[Hg^{2+}]^3P_{NO}^2}{[NO_3^-]^2[H^+]^8} \quad (2)$$

Muốn tính theo nồng độ ta vận dụng định luật Henri đối với chất khí:



$$2NO\uparrow \rightleftharpoons 2NO\ (aq) \quad (K_3)^2 = (10^{-2,72})^2$$

$$\Rightarrow (10^{-2,72})^2 = \frac{[NO]^2}{P_{NO}^2} \Rightarrow P_{NO}^2 = 10^{5,44}[NO]^2$$

$$(2) \Rightarrow K = \frac{[Hg^{2+}]^3[NO]^2.10^{5,44}}{[NO_3^-]^2[H^+]^8}$$

Thay các đại lượng vào biểu thức trên ta được:

$$K = \frac{(3x)^3(2x)^2}{(10^{-2} - 8x)^8(10^{-2} - 2x)^2} = \frac{10^{-12,53}}{10^{5,44}} \Rightarrow x = 10^{-8}M$$

Vậy độ tan của HgS trong dung dịch HNO_3 0,01M là 10^{-8}M rất nhỏ. Do vậy có thể coi như HgS không tan trong dung dịch HNO_3 0,01M.

4. Sự kết tủa các chất ít tan từ dung dịch quá bão hoà. Kết tủa từng phần, kết tủa hoàn toàn

Điều kiện để có kết tủa xuất hiện là phải tạo được dung dịch quá bão hoà, nghĩa là tích số ion vượt quá tích số tan.



Điều kiện kết tủa là: $C^n_{M^{m+}}.C^m_{A^{n-}} > K_S$

Thông thường có thể chấp nhận một ion nào đó được coi là kết tủa hoàn toàn nếu nồng độ của ion còn lại trong dung dịch << 10^{-6}M.

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến sự kết tủa hoàn toàn như lượng thuốc thử, độ pH và chất tạo phức phụ.

Sự kết tủa từng phần: Nếu cho thuốc thử X vào dung dịch chứa hai ion kim loại A, B tạo được kết tủa AX và BX thì thứ tự xuất hiện kết tủa phụ thuộc vào mối quan hệ giữa nồng độ của các thuốc thử và tích số tan của các kết tủa. Đặt:

$C_A = C_1$; $C_B = C_2$; $K_{S(AX)} = K_{S1}$; $K_{S(BX)} = K_{S2}$

Điều kiện để có kết tủa AX xuất hiện là: $C_{X(1)} > \frac{K_{S1}}{C_1}$

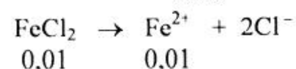
Điều kiện có kết tủa BX xuất hiện là: $C_{X(2)} > \frac{K_{S2}}{C_2}$

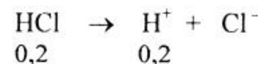
Nếu $C_{X(1)} < C_{X(2)}$ tức là $\frac{K_{S1}}{C_1} < \frac{K_{S2}}{C_2}$ thì kết tủa AX sẽ xuất hiện trước. Sau đó khi nồng độ A giảm xuống đến một mức nào đó thì cả hai kết tủa cùng xuất hiện khi thêm thuốc thử X. Lúc kết tủa BX bắt đầu tách ra, ta có:

$$[X] = \frac{K_{S1}}{C_1} = \frac{K_{S2}}{C_2} \text{ và } [A] = \frac{C_2K_{S1}}{K_{S2}}$$

Ví dụ 1: Cho khí H_2S đi qua dung dịch hỗn hợp $FeCl_2$ 0,01M và HCl 0,2M đến bão hoà. Có kết tủa FeS hay không? Biết $K_{S(FeS)} = 3,7.10^{-19}$; H_2S có $K_1 = 10^{-7}$; $K_2 = 10^{-14}$. Trong dung dịch bão hoà nồng độ của H_2S là 0,1M

Giải

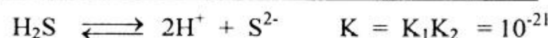




Khi cho khí H_2S bão hoà vào dung dịch hỗn hợp có các cân bằng:







$$K = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} \Rightarrow [S^{2-}] = \frac{K[H_2S]}{[H^+]^2} = \frac{10^{-21}.0,1}{(0,2)^2} = 2,5.10^{-21}M$$

$\Rightarrow [Fe^{2+}][S^{2-}] = 2,5.10^{-23} < K_{S(FeS)} = 3,7.10^{-19} \Rightarrow$ Không có kết tủa xuất hiện

Ví dụ 2: Cho $K_{S(Fe(OH)_2)} = 10^{-15}$; $K_{S(Fe(OH)_3)} = 10^{-37}$. Xác định pH để bắt đầu có kết tủa $Fe(OH)_2$ và $Fe(OH)_3$. Biết rằng nồng độ của hai ion Fe^{2+} và Fe^{3+} là 10^{-6}M Trong nước ion nào kết tủa trước.

Giải

$$[Fe^{2+}][OH^-]^2 = K_{S(Fe(OH)_2)} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{\frac{K_{S(Fe(OH)_2)}}{[Fe^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-15}}{10^{-6}}} = 10^{-4,5}M$$

$\Rightarrow$ pH = 14 - pOH = 9,5 bắt đầu có kết tủa $Fe(OH)_2$

$$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = K_{S(Fe(OH)_3)} = 10^{-37}$$

$$\Rightarrow [OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{SFe(OH)_3}}{[Fe^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-37}}{10^{-6}}} = 10^{-10,33}M$$

$\Rightarrow$ pH = 14 - pOH = 3,67 thì có kết tủa $Fe(OH)_3$.

Vậy ở pH = 9,5 thì bắt đầu có 2 kết tủa

Trong nước chỉ cần pH > 3,67 là có kết tủa $Fe(OH)_3$ còn $Fe(OH)_2$ cần pH > 9,5

Vậy ion Fe^{3+} sẽ kết tủa trước.

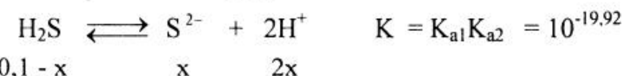
Ví dụ 3: Cho H_2S đi qua dung dịch chứa Cd^{2+} 10^{-3}M; Zn^{2+} 10^{-2}M, cho đến bão hoà (C = 0,1M).

a) Có kết tủa CdS và ZnS tách ra không. Nếu có thì kết tủa nào xuất hiện trước?

b) Khi kết tủa thứ 2 xuất hiện thì nồng độ ion kim loại thứ nhất còn lại bao nhiêu?

Cho $K_{S(CdS)} = 10^{-26,1}; K_{S(ZnS)} = 10^{-23,8}; K_{a1(H_2S)} = 10^{-7}; K_{a2(H_2S)} = 10^{-12,90}$.

Giải



$$\Rightarrow [S^{2-}] = x = \sqrt[3]{\frac{0,1.10^{-19,92}}{4}} = 6,7.10^{-8}M$$

Điều kiện kết tủa:

$[Cd^{2+}][S^{2-}] = 6,7.10^{-8}.10^{-3} = 6,7.10^{-11} >> 10^{-26,1}$

$[Zn^{2+}][S^{2-}] = 10^{-2}.6,7.10^{-8} = 6,7.10^{-10} >> 10^{-23,8}$

Vậy cả hai kết tủa đều tách ra. Nồng độ tối thiểu của S^{2-} để tách kết tủa:

$$[S^{2-}]_{CdS} = \frac{10^{-26,1}}{10^{-3}} = 10^{-23,1} M$$

$$[S^{2-}]_{ZnS} = \frac{10^{-23,8}}{10^{-2}} = 10^{-21,8} M$$

Vậy kết tủa CdS tách ra trước.

b) Khi kết tủa ZnS bắt đầu xuất hiện thì

$$[S^{2-}] = \frac{K_{S(ZnS)}}{[Zn^{2+}]} = \frac{K_{S(CdS)}}{[Cd^{2+}]}$$

$$\Rightarrow [Cd^{2+}] = \frac{10^{-26,1}.10^{-2}}{10^{-23,8}} = 10^{-4,3} M$$

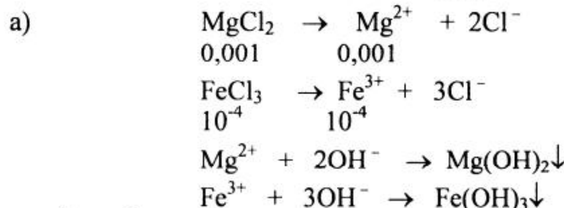
Ví dụ 4: Cho dung dịch NaOH loãng từ từ vào dung dịch A chứa $MgCl_2$ 0,001M và $FeCl_3$ 10^{-4}M.

a) Kết tủa nào tạo ra trước. Vì sao?

b) Tìm trị số pH thích hợp để tách một trong hai ion Mg^{2+} và Fe^{3+} ra khỏi dung dịch A. Cho: $K_{S(Mg(OH)_2)} = 10^{-11}; K_{S(Fe(OH)_3)} = 10^{-37}$.

Giải

a)



$MgCl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$

0,001   0,001

$FeCl_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3Cl^-$

10^{-4} 10^{-4}

$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow$

$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$

Để có kết tủa xuất hiện thì:

$$[OH^-]_{Fe(OH)_3} > \sqrt[3]{\frac{K_{S(Fe(OH)_3)}}{[Fe^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-37}}{10^{-4}}} = 10^{-11} M$$

$$[OH^-]_{Mg(OH)_2} > \sqrt{\frac{K_{S(Mg(OH)_2)}}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-11}}{10^{-3}}} = 10^{-4} M$$

$\Rightarrow [OH^-]_{Mg(OH)_2} > [OH^-]_{Fe(OH)_3}$ nên kết tủa $Fe(OH)_3$ tách ra trước.

b) Tách Fe^{3+}:

Để không có kết tủa $Mg(OH)_2$ xuất hiện: $[OH^-] \le 10^{-4}$ M $\Rightarrow [H^+] \ge 10^{-10}$ M

$\Rightarrow$ pH ≤ 10

Để tách hết lượng Fe^{3+} khi đó trong dung dịch lượng Fe^{3+} còn lại là 10^{-6} M

$$\Rightarrow [OH^-] \ge \sqrt[3]{\frac{K_{S(Fe(OH)_3)}}{[Fe^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-37}}{10^{-6}}} = 10^{-10,33} M \Rightarrow [H^+] \le 10^{-3,67} M$$

$\Rightarrow$ pH $\ge 3,67$

Vậy $3,67 \le pH \le 10$ thì ta có thể tách được hết $Fe(OH)_3$ ra khỏi dung dịch A.

Ví dụ 5: Dung dịch bão hoà H_2S có C = 1M; $K_1 = 10^{-7}$; $K_2 = 1,3.10^{-13}$

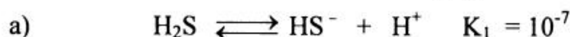
a) Tính nồng độ ion sunfua trong dung dịch H_2S 0,1M khi điều chỉnh pH = 2

b) Một dung dịch A có chứa các cation Mn^{2+}, Co^{2+}, Ag^+ với nồng độ ban đầu của mỗi ion đều bằng 0,01M. Hoà tan H_2S vào A đến bão hoà và điều chỉnh pH = 2 thì ion nào tạo kết tủa?

cho: $K_{S(MnS)} = 2,5.10^{-10}$; $K_{S(CoS)} = 4.10^{-21}$; $K_{S(Ag_2S)} = 6,3.10^{-50}$

Giải

a)



$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+ \quad K_1 = 10^{-7}$



$HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+ \quad K_2 = 1,3.10^{-13}$

Cách 1:

Ta có:

$[HS^-] = [S^{2-}][H^+]K_2^{-1}$; $[H_2S] = [HS^-][H^+]K_1^{-1} = [S^{2-}][H^+]^2K_1^{-1}K_2^{-1}$

$C_{H_2S} = C = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] = [S^{2-}](1 + K_1^{-1}[H^+] + K_1^{-1}K_2^{-1}[H^+]^2)$

$$\Rightarrow [S^{2-}] = \frac{C_{H_2S}K_1K_2}{K_1K_2 + K_1[H^+] + [H^+]^2} = \frac{0,1.10^{-7}.1,3.10^{-13}}{10^{-7}.1,3.10^{-13} + 10^{-7}.10^{-2} + 10^{-4}}$$

$\Rightarrow [S^{2-}] = 1,3.10^{-17}$ M

Cách 2: pH = 2 nên dạng tồn tại chủ yếu là H_2S nghĩa là $[H_2S] >> [HS^-]$ và $[S^{2-}]$

$$\Rightarrow [H_2S] = [S^{2-}][H^+]^2K_1^{-1}K_2^{-1} \approx C_{H_2S} \Rightarrow [S^{2-}] = \frac{C_{H_2S}K_1K_2}{[H^+]^2} = 1,3.10^{-17} M$$

b) $[Mn^{2+}][S^{2-}] = 10^{-2}.1,3.10^{-17} = 1,3.10^{-19}$ M $< K_{S(MnS)} = 2,5.10^{-10}$

$\Rightarrow$ Không có kết tủa MnS.

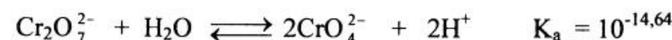
$[Co^{2+}][S^{2-}] = 10^{-2}.1,3.10^{-17} = 1,3.10^{-19}$ M $> K_{S(CoS)} = 4.10^{-21}$

$\Rightarrow$ Có kết tủa CoS.

$[Ag^+]^2[S^{2-}] = (10^{-2})^2.1,3.10^{-17} = 1,3.10^{-21}$ M $> K_{S(Ag_2S)} = 6,3.10^{-50}$

$\Rightarrow$ Có kết tủa Ag_2S

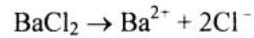
Ví dụ 6: Tính pH để có thể làm kết tủa hoàn toàn Ba^{2+} dưới dạng $BaCrO_4$ mà không làm kết tủa $SrSO_4$ từ hỗn hợp $BaCl_2$ 0,01M; $SrCl_2$ 0,1M bằng dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 1M. Biết $K_{S(BaCrO_4)} = 10^{-9,93}; K_{S(SrCrO_4)} = 10^{-4,65}$.

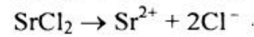


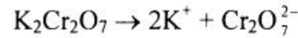
$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+ \quad K_a = 10^{-14,64}$$

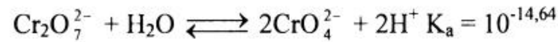
Giải

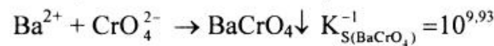
Các quá trình xảy ra trong dung dịch


$BaCl_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2Cl^-$


$SrCl_2 \rightarrow Sr^{2+} + 2Cl^-$


$K_2Cr_2O_7 \rightarrow 2K^+ + Cr_2O_7^{2-}$


$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+ \quad K_a = 10^{-14,64}$


$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4\downarrow \quad K^{-1}_{S(BaCrO_4)} = 10^{9,93}$


$Sr^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow SrCrO_4\downarrow \quad K_{S(SrSO_4)} = 10^{-4,65}$

Điều kiện để kết tủa hoàn toàn $BaCrO_4$:

$$C_{CrO_4^{2-}} \geq \frac{K_{S(BaCrO_4)}}{C_{Ba^{2+}}} = \frac{10^{-9,93}}{10^{-6}} = 10^{-3,93}\,M$$

Điều kiện để không có kết tủa $SrCrO_4$:

$$C_{CrO_4^{2-}} \leq \frac{K_{S(SrCrO_4)}}{C_{Sr^{2+}}} = \frac{10^{-4,65}}{10^{-1}} = 10^{-3,65}\,M$$

Điều kiện để kết tủa hoàn toàn $BaCrO_4$ mà $SrCrO_4$ chưa kết tủa là:

$$\Rightarrow 10^{-3,93} \leq C_{CrO_4^{2-}} \leq 10^{-3,65} \quad (*)$$

Mặt khác: $[H^+] = \sqrt{\dfrac{K_a[Cr_2O_7^{2-}]}{[CrO_4^{2-}]^2}} = \sqrt{\dfrac{10^{-14,64}.1,0}{[CrO_4^{2-}]^2}} = \sqrt{\dfrac{10^{-14,64}}{[CrO_4^{2-}]^2}}$

Kết hợp (*) suy ra:

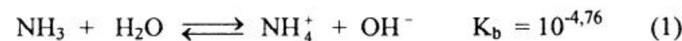
$$\sqrt{\frac{10^{-14,64}}{(10^{-3,65})^2}} = 10^{-3,67} \leq [H^+] \leq \sqrt{\frac{10^{-14,64}}{(10^{-3,93})^2}} = 10^{-3,39}$$

$$\Rightarrow 3,39 \leq pH \leq 3,67$$

Ví dụ 7: Trộn 1ml hỗn hợp đệm A gồm NH_3 2M; NH_4NO_3 2M với 1ml dung dịch B gồm $FeCl_3$ 2.10^{-3}M + NaF 0,20M. Có kết tủa $Fe(OH)_3$ không? Cho hằng số tạo phức của Fe^{3+} với F^- lần lượt là: $\beta_1 = 10^{5,8}$; $\beta_2 = 10^{9,3}$; $\beta_3 = 10^{12,06}$; $K_{S(Fe(OH)_3)} = 10^{-39}$; $K_{b(NH_3)} = 10^{-4,76}$.

Giải

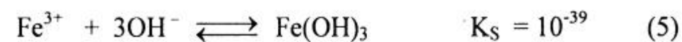
Sau khi trộn: $C_{NH_3} = C_{NH_4^+} = 1,0M$; $C_{Fe^{3+}} = 10^{-3}M$; $C_{F^-} = 0,10M$


$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad K_b = 10^{-4,76} \quad (1)$


$Fe^{3+} + F^- \rightleftharpoons FeF^{2+} \quad \beta_1 = 10^{5,8} \quad (2)$


$Fe^{3+} + 2F^- \rightleftharpoons FeF_2^+ \quad \beta_2 = 10^{9,3} \quad (3)$


$Fe^{3+} + 3F^- \rightleftharpoons FeF_3 \quad \beta_3 = 10^{12,06} \quad (4)$


$Fe^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3 \quad K_S = 10^{-39} \quad (5)$

Ta có: $[OH^-] = \dfrac{K_b[NH_3]}{[NH_4^+]} \approx K_b\dfrac{C_b}{C_a} = 10^{-4,76}$

$$C_{Fe^{3+}} = [Fe^{3+}] + [FeF^{2+}] + [FeF_2^+] + [FeF_3]$$
$$= [Fe^{3+}](1 + \beta_1[F^-] + \beta_2[F^-]^2 + \beta_3[F^-]^3)$$

Vì $C_{F^-} = 0,10 >> C_{Fe^{3+}} = 10^{-3}$ nên ta có thể coi $[F^-] \approx 0,10M$

$$\Rightarrow [Fe^{3+}] = \frac{10^{-3}}{1 + 10^{5,8}.0,1 + 10^{9,3}(0,1)^2 + 10^{12,06}.(0,1)^3} = 8,6.10^{-13}M$$

$$\Rightarrow [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 8,6.10^{-13}.(10^{-4,76})^3 = 10^{-26,3} > K_{S(Fe(OH)_3)} = 10^{-39}$$

$\Rightarrow$ Có kết tủa $Fe(OH)_3$ xuất hiện.

Nhận xét: Các chất tạo phức phụ có mặt trong dung dịch làm hạn chế hoặc ngăn cản của quá trình kết tủa do sự tạo phức với ion kim loại.

Ví dụ 8: a) Cần thêm bao nhiêu NH_3 vào dung dịch Ag^+ 0,004M để ngăn chặn sự kết tủa AgCl khi nồng độ lúc cân bằng $[Cl^-] = 0,001M$.

Cho: $K_{S(AgCl)} = 1,8.10^{-10}$; $\beta_{Ag(NH_3)_2^+} = 10^{7,23}$.

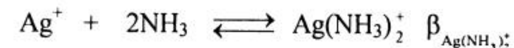
b) Xác định nồng độ NH_4^+ cần thiết để ngăn chặn sự kết tủa $Mg(OH)_2$ trong 1 lít dung dịch chứa 0,01 mol NH_3 và 0,001 mol Mg^{2+}.

Cho: $K_{b(NH_3)} = 1,75.10^{-5}$; $K_{S(Mg(OH)_2)} = 7,1.10^{-12}$.

Giải

a) Để không có kết tủa AgCl thì nồng độ của Ag^+ không được vượt quá:

$$[Ag^+] = \frac{K_{S(AgCl)}}{[Cl^-]} = \frac{1,8.10^{-10}}{0,001} = 1,8.10^{-7}\,M$$


$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \quad \beta_{Ag(NH_3)_2^+}$

Vậy phải trộn thêm một lượng NH_3 sao cho:

$$\beta_{Ag(NH_3)_2^+} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} \Rightarrow [NH_3] = \sqrt{\frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{\beta_{Ag(NH_3)_2^+}[Ag^+]}}$$

Ở đây: $[Ag(NH_3)_2^+] = C_{Ag^+} - [Ag^+] = 0,004 - 1,8.10^{-7} \approx 0,004$ M

$\Rightarrow [NH_3] = 0,0362$ M $\Rightarrow C_{NH_3} = [NH_3] + 2[Ag(NH_3)_2^+] = 0,0442$M

b) Để không có kết tủa $Mg(OH)_2$ thì nồng độ $[OH^-]$ không vượt quá:

$$[OH^-] < \sqrt{\frac{K_{S(Mg(OH)_2)}}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{7,1.10^{-12}}{0,001}} = 8,43.10^{-5}\,M$$

Mặt khác: $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad K_b = 1,75.10^{-5}$

$0,01 - x \qquad\qquad x \qquad x' < 8,43.10^{-5}$

$$\Rightarrow \frac{8,43.10^{-5}x}{0,01-x} > 1,75.10^{-5} \Rightarrow x > 2,62.10^{-3}M$$

Vậy $[NH_4^+] > 2,62.10^{-3}$ M thì sẽ không có kết tủa $Mg(OH)_2$ xuất hiện.

B. BÀI TẬP

1. Dung dịch A gồm $H_2C_2O_4$, HCl 0,1M, NH_3 0,1M, $pH_A = 1,49$.

a) Tính $C_{H_2C_2O_4}$.

b) Trộn 1ml dung dịch A với 1ml dung dịch $CaCl_2$ 0,05M và HCl 0,01M. Hỏi có CaC_2O_4 tách ra không? Tính độ tan của CaC_2O_4 trong hỗn hợp thu được. Cho: $pK_{a(NH_4^+)} = 9,24; pK_{a1(H_2C_2O_4)} = 1,25; pK_{a2(H_2C_2O_4)} = 4,27; pK_{S(CaC_2O_4)} = 8,75$.

2. Cho dung dịch A là dung dịch CH_3COOH 0,02M.

a) Trộn 100ml dung dịch A với 100ml dung dịch $NaHSO_4$ 0,1M thu được dung dịch B. Tính pH của dung dịch B và độ điện li của CH_3COOH trong dung dịch B.

b) Trộn 100ml dung dịch A với 200ml dung dịch NaOH có pH = 11 thu được dung dịch C. Tính pH của dung dịch C.

c) Cho tích số tan của $Ca(OH)_2$ là $K_{S(Ca(OH)_2)} = 10^{-5,43}$. Tính pH của dung dịch bão hòa $Ca(OH)_2$ trong dung dịch A. Cho $K_{a(HSO_4^-)} = 10^{-2}; K_{a(CH_3COOH)} = 10^{-4,75}$.

3. Tính pH lúc bắt đầu kết tủa $Mg(OH)_2$ từ dung dịch $MgCl_2$ 0,01M và kết tủa có thể tách ra một cách hoàn toàn ở giá trị pH nào? Biết $K_{S(Mg(OH)_2)} = 5.10^{-12}$.

4. Cho dung dịch A gồm KCN 0,12M; NH_3 0,15M và KOH 5.10^{-3}M.

a) Tính pH của dung dịch A.

b) Tính thể tích dung dịch HCl 0,21M cần cho vào 100ml dung dịch A để pH của dung dịch thu được là 9,24. Cho biết pK_a của HCN là 9,35; của NH_4^+ là 9,24.

5. Dung dịch X chứa $K_2Cr_2O_7$ 1M, $BaCl_2$ 0,01M, $SrCl_2$ 0,1M. Tìm khoảng pH cần thiết lập vào dung dịch để tách hoàn toàn Ba^{2+} ra khỏi dung dịch. Cho $K_{S(BaCrO_4)} = 10^{-9,7}; K_{S(SrCrO_4)} = 10^{-4,4}; K_{b(Cr_2O_7^{2-})} = 10^{-14,6}$.

6. Khi cho dung dịch NaOH 0,1M hoặc dung dịch H_2S 0,001M vào dung dịch muối Cd^{2+} thì có kết tủa trắng $Cd(OH)_2$ và kết tủa vàng CdS, nhưng khi cho vài giọt NaOH 0,1M vào dung dịch A gồm $K_2[Cd(CN)_4]$ 0.05M và KCN 0,1M thì không có kết tủa trắng, nhưng cho dung dung dịch H_2S 0,001M vào A thì có kết tủa màu vàng. Hãy giải thích kết quả trên.

Cho: $K_{S(Cd(OH)_2)} = 2,2.10^{-14}$; $K_{S(CdS)} = 8.10^{-27}$; $\beta^{-1}_{[Cd(CN)_4]^{2-}} = 7,8.10^{-18}; k_{a1(H_2S)} = 10^{-7}$; $K_{a2(H_2S)} = 10^{-12}$.

7. Một hỗn hợp chứa $CuSO_4$ 0,1M; NaCl 0,2M; Cu dư và CuCl dư. Chứng minh rằng xảy ra phản ứng sau ở 25°C: $Cu + Cu^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows 2CuCl\downarrow$

Biết rằng $K_{S(CuCl)} = 10^{-7}$ và thế khử chuẩn ở 25°C của Cu^{2+}/Cu^+ và Cu^+/Cu lần lượt là 0,15V và 0,52V. Tính hằng số cân bằng của phản ứng trên và nồng độ của các ion Cu^{2+} và Cl^- khi cân bằng.

8. Hãy trình bày các bước tiến hành thí nghiệm: Sự tạo thành kết tủa AgCl (từ dung dịch $AgNO_3$ 2M và dung dịch HCl 2M). Sự hòa tan kết tủa AgCl bằng dung dịch NH_3 đặc. Phân tích kết quả thí nghiệm.

9. Cho H_2S lội qua dung dịch chứa Cd^{2+} 0,01M và Zn^{2+} 0,01M đến bão hòa $\left(C_{H_2S} = 0,1M\right)$.

a) Hãy xác định giới hạn pH phải thiết lập trong dung dịch sao cho xuất hiện kết tủa CdS mà không có kết tủa ZnS.

b) Thiết lập khu vực pH tại đó chỉ còn 0,1% Cd^{2+} trong dung dịch Zn^{2+} vẫn không bị kết tủa. Cho biết:

$K_{a1(H_2S)} = 10^{-7,02}$; $K_{a2(H_2S)} = 10^{-12,90}$; $K_{S(CdS)} = 10^{-26}$; $K_{S(ZnS)} = 10^{-21,6}; \beta_{CdOH^+} = 10^{-10,2}$; $\beta_{ZnOH^+} = 10^{-8,96}$.

10. Thêm NH_3 đến nồng độ 0,2M vào hỗn hợp gồm $Fe(NO_3)_3$ 0,01M; $AgNO_3$ 0,02M; HNO_3 0,1M; $Mg(NO_3)_2$ 0,01M. Cho biết hiện tượng (bỏ qua sự thay đổi thể tích). Cho:

$K_{S(Fe(OH)_3)} = 10^{-37}; K_{S(Mg(OH)_2)} = 10^{-10,9}; K_{b(NH_3)} = 10^{-4,76}; \beta_{Ag(NH_3)_2^+} = 10^{7,24}$.

11. Tính số ml dung dịch H_2S 0,1M phải thêm vào 100ml hỗn hợp gồm $CdCl_2$ 0,01M và HCl 0,01M để giảm nồng độ Cd^{2+} xuống còn 1.10^{-6}M. Bỏ qua sự tạo phức cloro của Cd^{2+}. Cho:

$K_{a1(H_2S)} = 10^{-7,02}$; $K_{a2(H_2S)} = 10^{-12,90}$; $K_{S(CdS)} = 10^{-26}$.

12. Dung dịch bão hòa H_2S có nồng độ 0,1M.

a) Tính nồng độ ion sunfua trong dung dịch H_2S 0,1M khi điều chỉnh pH = 3.

b) Một dung dịch A chứa các cation Mn^{2+} và Ag^+ với nồng độ ban đầu của mỗi ion đều bằng 0,01M. Hòa tan H_2S vào A và điều chỉnh pH = 3 thì ion nào tạo kết tủa. Cho:

$K_{a1(H_2S)} = 10^{-7}$; $K_{a2(H_2S)} = 1,3.10^{-13}$; $K_{S(MnS)} = 2,5.10^{-10}$; $K_{S(Ag_2S)} = 6,3.10^{-50}$.

13. a) Khi pha loãng các dung dịch $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ thì thấy xuất hiện kết tủa. Giải thích? Muốn tránh hiện tượng kết tủa phải làm như thế nào?

b) Trộn 10ml dung dịch $AgNO_3$ 0,001M với 40ml dung dịch NaCl 0,02M. Phản ứng có tạo thành kết tủa không?

c) So sánh khả năng hòa tan của CuS

- Trong dung dịch HCl.
- Trong dung dịch HCl + H_2O_2

Cho: $E^0_{S/H_2S} = 0,14V; E^0_{H_2O_2/H_2O} = 1,77V$.

$K_{S(AgCl)} = 1,8.10^{-10}; K_{S(CuS)} = 10^{-35}; K_{a1(H_2S)} = 10^{-7}; K_{a2(H_2S)} = 10^{-12,9}$.

14. a) Trộn 100ml dung dịch NaOH 0,102M với 100ml dung dịch $NaHCO_3$ 0,1M. Tính pH của dung dịch sau khi trộn.

Cho: $K_{a1(H_2CO_3)} = 10^{-6,35}; K_{a2(H_2CO_3)} = 10^{-10,33}$.

b) Tính độ tan S của CaC_2O_4 có tích số tan $K_S = 10^{-8,75}$ và $H_2C_2O_4$ có $K_{a1} = 10^{-1,25}$; $K_{a2} = 10^{-4,27}$. Trong nước nguyên chất và trong HCl 0,1M.

c) Tính nồng độ H^+ ít nhất cần phải có trong dung dịch $CaCl_2$ 0,01M và $K_2C_2O_4$ 0,01M để CaC_2O_4 không kết tủa.

d) Dung dịch gồm $CaCl_2$ 0,01M, HCl 0,01M và $K_2C_2O_4$ 0,01M thì CaC_2O_4 có kết tủa được không?

15. Cho 2 gam Ag_2CO_3 vào 100ml dung dịch có pH = 5 cho đến cân bằng. Tính cân bằng trong dung dịch thu được. Cho:

$K_{S(Ag_2CO_3)} = 10^{-11,09}$; $\beta_{AgOH} = 10^{-11,7}$; $K_{a1(H_2CO_3)} = 10^{-6,35}$; $k_{a2(H_2CO_3)} = 10^{-10,33}$.

16. Dung dịch A gồm KI 0,05M và KBr 0,1M. Thêm 10ml dung dịch $AgNO_3$ 0,15M vào 10ml dung dịch A. Sau phản ứng người ta nhúng một điện cực Ag vào dung dịch B vừa thu được và ghép thành pin (có cầu muối tiếp xúc hai dung dịch) với một điện cực Ag nhúng vào dung dịch X gồm $AgNO_3$ 0,01M và KCl 0,03M. Bỏ qua sự tạo phức hiđroxo của ion Ag^+.

a) Viết sơ đồ pin.

b) Tính suất điện động E_{pin} tại 25^0C khi pin bắt đầu hoạt động.

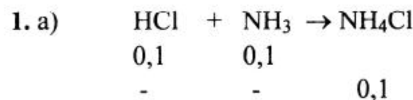
c) Viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin hoạt động và tính hằng số cân bằng của phản ứng đó ở 25^0C. Cho:

$K_{S(AgCl)} = 10^{-10,0}$; $K_{S(AgBr)} = 10^{-12,3}$; $K_{S(AgI)} = 10^{-16,0}$; $E^0_{Ag^+/Ag} = +0,799\,V$;

$\frac{RT}{F}\ln = 0,0592\lg$.

C. HƯỚNG DẪN GIẢI

1. a)



$HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl$

0,1   0,1

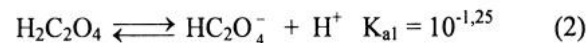
\-   -   0,1

TPGH: NH_4Cl; $H_2C_2O_4$, H_2O

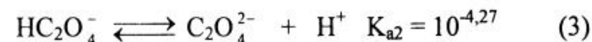
Ở pH = 1,49 ⇒ Bỏ qua sự phân li của H_2O.



$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \quad K_{a(NH_4^+)} = 10^{-9,24} \quad (1)$

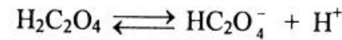


$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons HC_2O_4^- + H^+ \quad K_{a1} = 10^{-1,25} \quad (2)$



$HC_2O_4^- \rightleftharpoons C_2O_4^{2-} + H^+ \quad K_{a2} = 10^{-4,27} \quad (3)$

Ta thấy $K_{a1} >> K_{a2} >> K_{a(NH_4^+)}$ nên có thể bỏ qua (1) và (3) bên cạnh (2).



$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons HC_2O_4^- + H^+$

C $C_{H_2C_2O_4}$

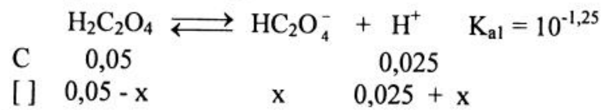
[ ] $C_{H_2C_2O_4} - 10^{-1,49}$ $10^{-1,49}$ $10^{-1,49}$

$$\Rightarrow \frac{(10^{-1,49})^2}{C_{H_2C_2O_4} - 10^{-1,49}} = 10^{-1,25} \Rightarrow C_{H_2C_2O_4} = 0,05M.$$

b) Trộn 1ml dung dịch A với 1ml dung dịch $CaCl_2$ 0,05M và HCl 0,01M. Ta có:

$C_{H_2C_2O_4} = 0,05M$; $C_{NH_4^+} = 0,05M$; $C_{H^+} = 0,005M$; $C'_{Ca^{2+}} = C_{Ca^{2+}} = 0,025M$.

Tương tự như trên, do $K_{a1} >> K_{a2}$ và $C_{H_2C_2O_4}K_{a1} >> C_{NH_4^+}K_{NH_4^+}$ nên trong dung dịch chủ yếu có cân bằng:



$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons HC_2O_4^- + H^+ \quad K_{a1} = 10^{-1,25}$

C   0,05   0,025

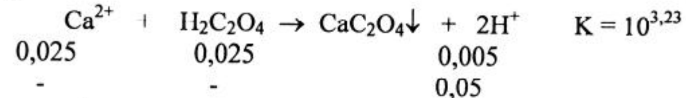
[ ]   0,05 - x   x   0,025 + x

Ta có:

$$\frac{x(0,025 + x)}{0,025 - x} = 10^{-1,25} \Rightarrow x = 0,0146M$$

$$\Rightarrow [C_2O_4^{2-}] = \frac{K_{a2}[HC_2O_4^-]}{[H^+]} = \frac{10^{-4,75}.0,0146}{0,025 + 0,0146} = 10^{-5,183}M = C'_{C_2O_4^{2-}}$$

Vì $C'_{Ca^{2+}}C'_{C_2O_4^{2-}} = 0,025.10^{-5,183} = 1,64.10^{-7} > K_{S(CaC_2O_4)} = 10^{-8,75}$ nên có kết tủa CaC_2O_4 sinh ra.



$Ca^{2+} + H_2C_2O_4 \rightarrow CaC_2O_4\downarrow + 2H^+ \quad K = 10^{3,23}$

0,025   0,025   0,005

\-   -   0,05

Hệ: CaC_2O_4; H^+ 0,055M; NH_4^+ 0,05M.

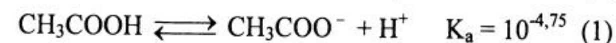
$S = C_{Ca^{2+}} = [Ca^{2+}]$

$$S = C_{C_2O_4^{2-}} = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] = [C_2O_4^{2-}](1 + K_{a2}^{-1}[H^+] + K_{a1}^{-1}K_{a2}^{-1}[H^+]^2)$$

$$\Rightarrow S = \sqrt{K_{S(CaC_2O_4)}(1 + K_{a2}^{-1}[H^+] + K_{a1}^{-1}K_{a2}^{-1}[H^+]^2)} = 1,9.10^{-3}M$$

2.

a) TPGH của dung dịch B: CH_3COOH 0,01M và $NaHSO_4$ 0,05M.



$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \quad K_a = 10^{-4,75} \quad (1)$

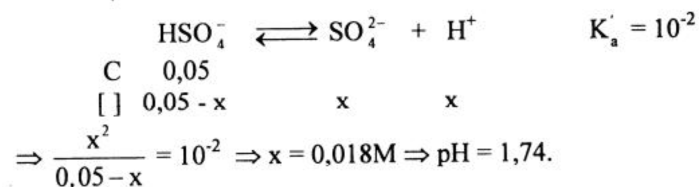


$HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H^+ \quad K'_a = 10^{-2} \quad (2)$



$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_W = 10^{-14} \quad (3)$

Do $C_{HSO_4^-}K_a^{'} >> C_{CH_3COOH}K_a >> K_W$ nên (2) là cân bằng chủ yếu trong dung dịch.



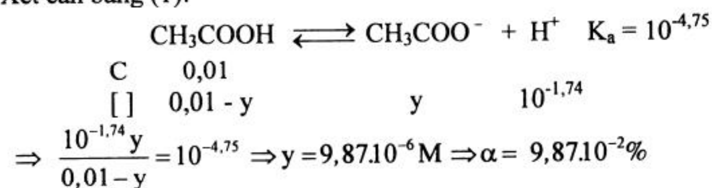
$$HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H^+ \qquad K_a^{'} = 10^{-2}$$

C 0,05

[ ] 0,05 - x   x   x

$$\Rightarrow \frac{x^2}{0,05-x} = 10^{-2} \Rightarrow x = 0,018M \Rightarrow pH = 1,74.$$

Xét cân bằng (1):



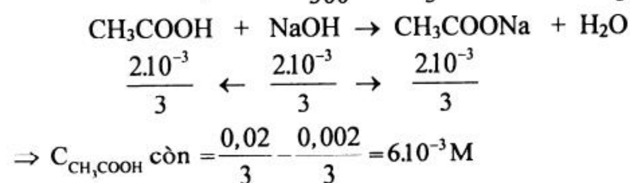
$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \quad K_a = 10^{-4,75}$$

C 0,01

[ ] 0,01 - y   y $10^{-1,74}$

$$\Rightarrow \frac{10^{-1,74}y}{0,01-y} = 10^{-4,75} \Rightarrow y = 9,87.10^{-6}M \Rightarrow \alpha = 9,87.10^{-2}\%$$

b) Sau khi trộn: $C_{CH_3COOH} = \frac{0,02.100}{300} = \frac{0,02}{3}M$; $C_{NaOH} = \frac{200.10^{-3}}{300} = \frac{2.10^{-3}}{3}M.$

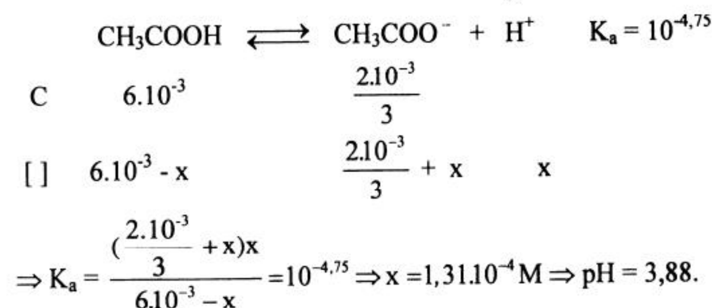


$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

$$\frac{2.10^{-3}}{3} \leftarrow \frac{2.10^{-3}}{3} \rightarrow \frac{2.10^{-3}}{3}$$

$$\Rightarrow C_{CH_3COOH} \text{ còn} = \frac{0,02}{3} - \frac{0,002}{3} = 6.10^{-3}M$$

TPGH: CH_3COOH $6.10^{-3}M$; CH_3COONa $\frac{2.10^{-3}}{3}M$.



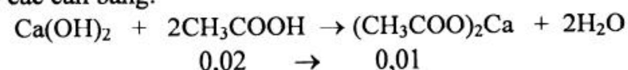
$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \quad K_a = 10^{-4,75}$$

C 6.10^{-3} $\frac{2.10^{-3}}{3}$

[ ] 6.10^{-3} - x $\frac{2.10^{-3}}{3}$ + x   x

$$\Rightarrow K_a = \frac{(\frac{2.10^{-3}}{3} + x)x}{6.10^{-3} - x} = 10^{-4,75} \Rightarrow x = 1,31.10^{-4}M \Rightarrow pH = 3,88.$$

c) Ta có các cân bằng:

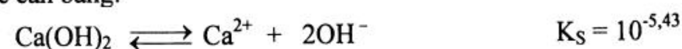


$$Ca(OH)_2 + 2CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + 2H_2O$$

$$0,02 \rightarrow 0,01$$

TPGH: $Ca(OH)_2\downarrow$; Ca^{2+} 0,01M; CH_3COO^- 0,02M.

Các cân bằng:



$$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2OH^- \qquad K_S = 10^{-5,43}$$

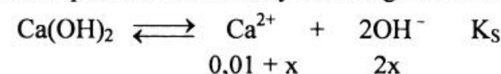


$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^- \quad K_b = \frac{K_W}{K_{a(CH_3COOH)}} = 10^{-9,25}$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_W = 10^{-14}$$

So sánh các quá trình trên ta thấy cân bằng hòa tan $Ca(OH)_2$ chiếm ưu thế hơn:



$$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2OH^- \quad K_S$$

0,01 + x   2x

$\Rightarrow (2x)^2(0,01 + x) = 10^{-5,43} \Rightarrow x = 9,64.10^{-3}M \Rightarrow [OH^-] = 1,93.10^{-2} \Rightarrow pH = 12,29.$

3. Do $K_{S_{Mg(OH)_2}} = 5.10^{-12}$ nên để có kết tủa $Mg(OH)_2$ thì $[Mg^{2+}][OH^-]^2 > 5.10^{-12}$

$$[OH^-] > \sqrt{\frac{5.10^{-12}}{0,01}} = \sqrt{5.10^{-10}}$$

Vậy lúc bắt đầu có kết tủa $Mg(OH)_2$ thì $[OH^-] = \sqrt{5.10^{-10}} = 2,24.10^{-5}M$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{2,24.10^{-5}} = \frac{10^{-9}}{2,24} = 0,45.10^{-9}M$$

$$\Rightarrow pH = -\lg 0,45.10^{-9} = 9,35$$

Kết tủa $Mg(OH)_2$ tách ra một cách hoàn toàn khi

$$[Mg^{2+}] \le 10^{-6}M$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{5.10^{-12}}{[OH^-]^2} \le 10^{-6} \Rightarrow [OH^-]^2 \ge \frac{5.10^{-12}}{10^{-6}}$$

$$[OH^-] \ge \sqrt{\frac{5.10^{-12}}{10^{-6}}} = \sqrt{5.10^{-6}} = 2,24.10^{-3}M$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \le \frac{10^{-14}}{2,24.10^{-3}} = 10^{-11,35} \Rightarrow pH \ge 11,35.$$

4.

a) Các quá trình xảy ra trong dung dịch A:



$KCN \rightarrow K^+ + CN^-$ (1)

0,12   0,12



$KOH \rightarrow K^+ + OH^-$ (2)

5.10^{-3} 5.10^{-3}



$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^- \qquad K_{b1} = \frac{K_W}{K_{a(HCN)}} = 10^{-4,65}$ (3)



$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_{b2} = \frac{K_W}{K_{a(NH_4^+)}} = 10^{-4,76}$ (4)



$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_W = 10^{-14}$ (5)

Do $K_W << C_{CN^-}K_{b1}, C_{NH_3}K_{b2}$ nên có thể bỏ qua sự phân li của H_2O.

Ta có: $[OH^-] = C_{KOH} + [HCN] + [NH_4^+]$

Đặt $[OH^-] = x$ thì: $x = 5.10^{-3} + \dfrac{K_{b1}[CN^-]}{x} + \dfrac{K_{b2}[NH_3]}{x}$

$\Rightarrow x^2 - 5.10^{-3}x - 10^{-4,65}[CN^-] - 10^{-4,76}[NH_3] = 0$ (6)

Vì có phản ứng (2) nên các cân bằng (3) và (4) chuyển dịch theo chiều nghịch. Do vậy, có thể coi:

$$[CN^-] = C_{CN^-} = 0,12M; [NH_3] = C_{NH_3} = 0,15M$$

Phương trình (6) trở thành:

$$x^2 - 5.10^{-3}x - 5,29.10^{-6} = 0$$

$\Rightarrow x = 5,9.10^{-3}M \Rightarrow [OH^-] = 5,9.10^{-3}M \Rightarrow pH = 11,77.$

Kiểm tra lại:

$$\frac{[HCN]}{[CN^-]} = \frac{10^{-4,65}}{5,9.10^{-3}} = 3,8.10^{-3} \Rightarrow [HCN] << [CN^-] \Rightarrow [CN^-] \approx C_{CN^-}$$

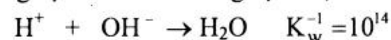
$$\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{10^{-4,76}}{5,9.10^{-3}} = 2,9.10^{-3} \Rightarrow [NH_4^+] << [NH_3] \Rightarrow [NH_3] \approx C_{NH_3}$$

Vậy cách giải gần đúng trên là chấp nhận được.

b) Gọi V là số ml HCl cần phải thêm vào dung dịch A để thu được dung dịch có pH = 9,24. Ta có:

$$C_{HCl} = \frac{0,21V}{V+100}; C_{OH^-} = \frac{5.10^{-3}.100}{V+100}; C_{NH_3} = \frac{0,15.100}{V+100}; C_{CN^-} = \frac{0,12.100}{V+100}.$$

Thêm dung dịch HCl vào dung dịch A, có các phản ứng:


$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O \quad K_W^{-1} = 10^{14}$


$H^+ + CN^- \rightarrow HCN \quad K_{HCN}^{-1} = 10^{9,35}$


$H^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+ \quad K_{NH_4^+}^{-1} = 10^{9,24}$

Dung dịch sau phản ứng có pH = 9,24 nên H^+ tác dụng hết với dung dịch có chứa HCN và NH_4^+ nên là dung dịch đệm.

- Với cặp NH_4^+/NH_3 ta có:

$$pH = pK_{NH_4^+} + \lg\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 9,24 + \lg\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 9,24 \Rightarrow \lg\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 0$$

$$\Rightarrow [NH_3] = [NH_4^+] = \frac{C_{NH_3}}{2}$$

Nghĩa là có 50% đã được trung hòa nên KOH tác dụng hết.

- Với cặp HCN/CN^- ta có:

$$pH = pK_{HCN} + \lg\frac{[CN^-]}{[HCN]} = 9,35 + \lg\frac{[CN^-]}{[HCN]} = 9,24 \Rightarrow \lg\frac{[CN^-]}{[HCN]} = -0,11$$

$$\Rightarrow \frac{[CN^-]}{[HCN]} = 10^{-0,11} = 0,776 \Rightarrow [HCN] = \frac{C_{CN^-}}{1+0,776} = 0,563C_{CN^-}$$

$$\Rightarrow C_{HCl} = [NH_4^+] + C_{OH^-} + [HCN] = \frac{C_{NH_3}}{2} + C_{OH^-} + 0,563C_{CN^-}$$

$\Rightarrow 0,21V = 0,15.50 + 5.10^{-3}.100 + 0,563.0,12.100$

$\Rightarrow V = 70,26$ ml

5. Các cân bằng xảy ra trong dung dịch:


$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+ \quad K_b = 10^{-14,6}$ (1)


$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_W = 10^{-14}$ (2)


$Sr^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow SrCrO_4\downarrow \quad K_{S(SrCrO_4)}^{-1} = 10^{4,4}$ (3)


$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4\downarrow \quad K_{S(BaCrO_4)}^{-1} = 10^{9,7}$ (4)

$K_{S(BaCrO_4)}^{-1} >> K_{S(SrCrO_4)}^{-1}$ nên Ba^{2+} kết tủa trước Sr^{2+}

$$(1) \Rightarrow K_b = \frac{[CrO_4^{2-}]^2[H^+]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]} \Rightarrow [H^+] = \frac{\sqrt{K_b[Cr_2O_7^{2-}]}}{[CrO_4^{2-}]} \approx \frac{\sqrt{10^{-14,6}.1}}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{10^{-7,3}}{[CrO_4^{2-}]} \quad (5)$$

- Khi kết tủa hoàn toàn Ba^{2+} thì $[Ba^{2+}] \le 10^{-6}M$

$$\Rightarrow [CrO_4^{2-}] = \frac{K_{S(BaCrO_4)}}{[Ba^{2+}]} \ge \frac{10^{-9,7}}{10^{-6}} = 10^{-3,7}M$$

$$(5) \Rightarrow [H^+] \le \frac{10^{-7,3}}{10^{-3,7}} = 10^{-3,6} \Rightarrow pH \ge 3,6 \quad (6)$$

- Để không có kết tủa $SrCrO_4$ tách ra: $[Sr^{2+}][CrO_4^{2-}] \le 10^{-4,4}$

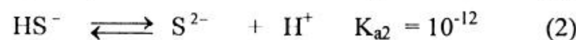
$$\Rightarrow [CrO_4^{2-}] \le \frac{10^{-4,4}}{[Sr^{2+}]} = \frac{10^{-4,4}}{0,01} = 10^{-2,4}M \Rightarrow [H^+] = \frac{10^{-7,3}}{[CrO_4^{2-}]} \ge \frac{10^{-7,3}}{10^{-2,4}} = 10^{-4,9}M$$

$\Rightarrow pH \le 4,9$ (7)

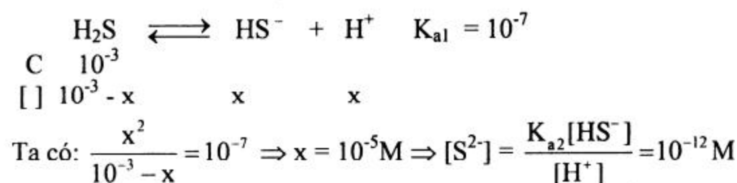
Từ (6) và (7) $\Rightarrow 3,6 \le pH \le 4,9$.

6.


$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+ \quad K_{a1} = 10^{-7}$ (1)


$HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+ \quad K_{a2} = 10^{-12}$ (2)

$K_{a1} >> K_{a2}$ nên bỏ qua (2) bên cạnh (1):



$$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+ \quad K_{a1} = 10^{-7}$$

C $\quad 10^{-3}$

[ ] $\quad 10^{-3} - x \qquad x \qquad x$

Ta có: $\dfrac{x^2}{10^{-3}-x} = 10^{-7} \Rightarrow x = 10^{-5}M \Rightarrow [S^{2-}] = \dfrac{K_{a2}[HS^-]}{[H^+]} = 10^{-12}M$

Khi cho dung dịch NaOH 0,1M vào dung dịch Cd^{2+} có kết tủa thì

$$C_{Cd^{2+}}.C^2_{OH^-} > 2,2.10^{-14} \Rightarrow Cd^{2+} > \frac{2,2.10^{-14}}{10^{-2}} = 2,2.10^{-12}$$

Để có kết tủa CdS thì: $C_{Cd^{2+}}.C_{S^{2-}} > 8.10^{-27} \Rightarrow Cd^{2+} > \dfrac{8.10^{-27}}{10^{-12}} = 8.10^{-15}$

Vậy chỉ cần một lượng vô cùng nhỏ Cd^{2+} đã có kết tủa xuất hiện.

Cân bằng phân li của phức:



$$[Cd(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4CN^- \quad K = \beta^{-1}_{[Cd(CN)_4]^{2-}} = 7,8.10^{-18}$$

$$\Rightarrow K = \frac{[Cd^{2+}][CN^-]^4}{[Cd(CN)_4]^{2-}} \Rightarrow [Cd^{2+}] = \frac{K[Cd(CN)_4]^{2-}}{[CN^-]^4} = \frac{7,8.10^{-18}.0,05}{(0,1)^4} = 3,9.10^{-15}M$$

Muốn có kết tủa trắng $Cd(OH)_2$ xuất hiện thì

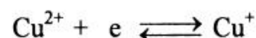
$$[Cd^{2+}][OH^-]^2 > 2,2.10^{-14} \Rightarrow [OH^-] > \sqrt{\frac{2,2.10^{-14}}{3,9.10^{-15}}} = 2,375M$$

Do nồng độ OH^- thực tế là 0,1M nhỏ hơn 2,375M nên chưa có kết tủa trắng xuất hiện khi cho dung dịch NaOH 0,1M vào dung dịch A.

$$[Cd^{2+}][S^{2-}] > 8.10^{-27} \Rightarrow [S^{2-}] > \frac{8.10^{-27}}{3,9.10^{-15}} = 2,05.10^{-12}M > 10^{-12}M$$

Nên có kết tủa CdS xuất hiện.

7.

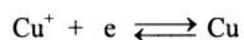


$$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu^+} = E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} + \frac{0,059}{1}\lg\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$$

$$[Cu^+] = \frac{K_S}{[Cl^-]} = \frac{10^{-7}}{0,2} = 5.10^{-7}M$$

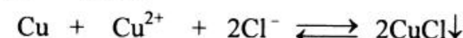
$$\Rightarrow E_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0,15 + \frac{0,059}{1}\lg\frac{0,1}{5.10^{-7}} = 0,463V$$



$$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$$

$$\Rightarrow E_{Cu^+/Cu} = E^0_{Cu^+/Cu} + \frac{0,059}{1}\lg[Cu^+] = 0,52 + 0,059\lg 5.10^{-7} = 0,148V$$

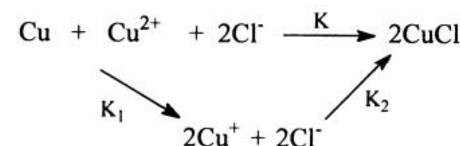
Vì $E_{Cu^{2+}/Cu^+} > E_{Cu^+/Cu}$ nên phản ứng:



$$Cu + Cu^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons 2CuCl\downarrow$$

Xảy ra theo chiều thuận

- Tính K:



$\Rightarrow K = K_1.K_2$

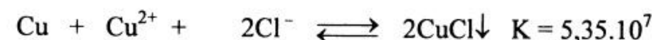
$$\lg K_1 = \frac{nE^0}{0,059} = \frac{1(0,15-0,52)}{0,059} = -\frac{0,37}{0,059}$$

$$\Rightarrow K_1 = 5,35.10^{-7}$$

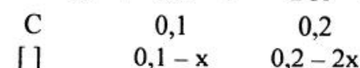
$$K_2 = \left(\frac{1}{K_S}\right)^2 = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$$

$$K = 5,35.10^{-7}.10^{14} = 5,35.10^7$$

- Tính nồng độ của Cu^{2+} và Cl^-



$$Cu + Cu^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons 2CuCl\downarrow \quad K = 5,35.10^7$$



C $\qquad 0,1 \qquad 0,2$

[ ] $\qquad 0,1 - x \qquad 0,2 - 2x$

$$\Rightarrow 5,35.10^7 = \frac{1}{(0,1-x)(0,2-2x)^2} = \frac{1}{(0,1-x)[2(0,1-x)]^2} = \frac{1}{4(0,1-x)^3}$$

$$\Rightarrow [Cu^{2+}] = (0,1-x) = 1,67.10^{-3}M$$

$$\Rightarrow [Cl^-] = 2(0,1-x) = 3,34.10^{-3}M$$

8.

• Các bước tiến hành thí nghiệm:

a) Lấy khoảng 10ml dung dịch $AgNO_3$ 2M vào ống nghiệm, nhỏ từ từ dung dịch HCl 2M vào ống nghiệm đó. Quan sát hiện tượng xảy ra.

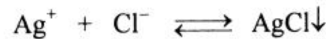
b) Pha loãng hỗn hợp bằng nước rồi li tâm hoặc lọc lấy kết tủa

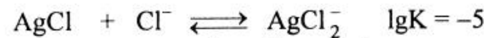
c) Thêm tiếp từ từ dung dịch NH_3 vào kết tủa. Quan sát hiện tượng xảy ra.

• Phân tích kết quả thí nghiệm:

a) Khi nhỏ từ từ dung dịch HCl đến dư vào dung dịch $AgNO_3$ lúc đầu có kết tủa, sau đó tan ra:

Ion Cl^- tác dụng được với ion Ag^+ tạo thành kết tủa trắng AgCl tan ít trong HCl tạo thành phức $AgCl_2^-$.


$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow$$


$$AgCl + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^- \qquad lgK = -5$$

b) Khi pha loãng hỗn hợp lại thấy xuất hiện kết tủa:

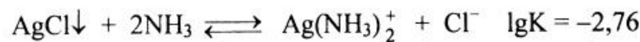
Khi pha loãng dung dịch bằng nước thì nồng độ ion Cl^- giảm nên lại xuất hiện kết tủa AgCl (đục)

c) Sau khi lọc lấy kết tủa và thêm dung dịch NH_3 dư vào kết tủa, kết tủa tan ra:

Kết tủa AgCl tan trong dung dịch NH_3 do tạo thành phức amin $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

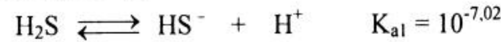

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \qquad lgK_1 = -10$$

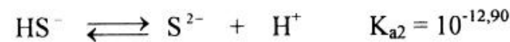

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad lgK_2 = 7,24$$

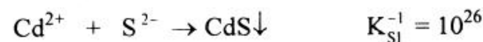

$$AgCl\downarrow + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- \qquad lgK = -2,76$$

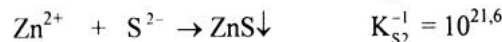
Khi axit hóa dung dịch bằng HNO_3 thì có kết tủa AgCl xuất hiện trở lại.

9. Các cân bằng xảy ra:


$$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+ \qquad K_{a1} = 10^{-7,02}$$


$$HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+ \qquad K_{a2} = 10^{-12,90}$$


$$Cd^{2+} + S^{2-} \rightarrow CdS\downarrow \qquad K_{S1}^{-1} = 10^{26}$$


$$Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS\downarrow \qquad K_{S2}^{-1} = 10^{21,6}$$


$$Cd^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CdOH^+ + H^+ \qquad \beta_{CdOH^+} = 10^{-10,2}$$


$$Zn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons ZnOH^+ + H^+ \qquad \beta_{ZnOH^+} = 10^{-8,96}$$

a) Do $C_{Zn^{2+}} = C_{Cd^{2+}}$ và $K_{S1} << K_{S2}$ nên CdS kết tủa trước.

• Điều kiện để có kết tủa CdS:

$$C_{S^{2-}(1)} > \frac{K_{S1}}{C'_{Cd^{2+}}}$$, trong đó $C'_{Cd^{2+}}$ được tính từ cân bằng:


$$Cd^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CdOH^+ + H^+ \qquad \beta_{CdOH^+} = 10^{-10,2}$$

C 0,01

[ ] 0,01 - x x x

$$\Rightarrow \frac{x^2}{0,01-x} = 10^{-10,2} \Rightarrow x = 10^{-6,1}M \Rightarrow C'_{Cd^{2+}} \approx 0,01M$$

$$\Rightarrow C_{S^{2-}(1)} > \frac{10^{-26}}{0,01} = 10^{-24}M \qquad (1)$$

• Điều kiện để không có kết tủa ZnS:

$$C_{S^{2-}(2)} < \frac{K_{S2}}{C'_{Zn^{2+}}}$$

Việc tính tương tự cho thấy sự tạo phức hiđroxo của Zn^{2+} cũng không đáng kể

$$\Rightarrow C'_{Cd^{2+}} \approx 0,01M$$

$$\Rightarrow C_{S^{2-}(2)} < \frac{10^{-21,6}}{0,01} = 10^{-19,6} \qquad (2)$$

Từ (1), (2) $\Rightarrow 10^{-24} < C_{S^{2-}} < 10^{-19,6} \Rightarrow 10^{-24} < \frac{K_{a1}K_{a2}[H_2S]}{[H^+]^2} < 10^{-19,6}$

$\Rightarrow 10^{-0,66} < [H^+] < 10^{1,54} \Rightarrow 0,66 > pH > -1,54$

b) Khi $[Cd^{2+}] = 1,0.10^{-5}M$

Điều kiện để kết tủa được 99,9% Cd^{2+} là

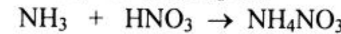
$$C_{S^{2-}} > \frac{10^{-26}}{10^{-5}} = 10^{-21}M$$

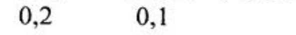
Khu vực pH mà tại đó chỉ còn 0,1% Cd^{2+} trong dung dịch mà Zn^{2+} vẫn chưa bị kết tủa là

$$10^{-21} < C_{S^{2-}} < 10^{-19,6}$$

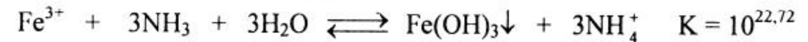
$$\Rightarrow 10^{-0,66} < [H^+] < 10^{0,04} \Rightarrow -0,04 < pH < 0,66$$

10. Khi thêm NH_3 vào hỗn hợp thì


$$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$$

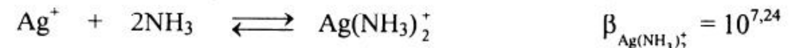

0,2 0,1

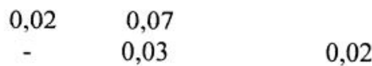
0,1 - 0,1


$$Fe^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+ \qquad K = 10^{22,72}$$

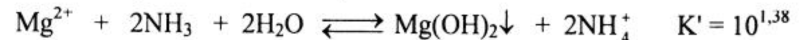

0,01 0,10 0,10

- 0,07 0,13


$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad \beta_{Ag(NH_3)_2^+} = 10^{7,24}$$


0,02 0,07

- 0,03 0,02


$$Mg^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+ \qquad K' = 10^{1,38}$$


0,01 0,03 0,13

Vì K' nhỏ nên cần phải đánh giá khả năng kết tủa $Mg(OH)_2$.

Từ TPGH: Mg^{2+} 0,01M; NH_3 0,03M; NH_4^+ 0,13M; $Ag(NH_3)_2^+$ 0,02M ta có thể tính gần đúng pH của dung dịch theo hệ đệm $NH_3 - NH_4^+$:

$$pH = pK_a + lg\frac{C_b}{C_a} = 9,24 + lg\frac{0,03}{0,13} = 8,6$$

Kiểm tra: $[H^+] = 10^{-8,6} < [OH^-] = 10^{-5,4} << C_B < C_a$. Cách giải trên là hợp lí.

$$C_{Mg^{2+}}.C_{OH^-}^2 = 10^{-2}.10^{-10,8} = 10^{-12,8} < K_{S(Mg(OH)_2)} = 10^{-10,9}$$

$\Rightarrow$ Không có kết tủa $Mg(OH)_2$, chỉ có kết tủa $Fe(OH)_3$ màu nâu đỏ.

11. Gọi V ml là thể tích của dung dịch H_2S. Ta có:

$$C_{H_2S} = \frac{0,1V}{100+V};\ C_{Cd^{2+}} = \frac{0,01.100}{100+V};\ C_{H^+} = \frac{0,01.100}{100+V}$$

$$Cd^{2+} + H_2S \rightarrow CdS\downarrow + 2H^+ \quad K = K_{a1}K_{a2}K_S^{-1} = 10^{6,08}$$

$$C \quad \frac{1}{100+V} \quad \frac{0,1V}{100+V} \quad \frac{1}{100+V}$$

$$C' \quad - \quad \frac{0,1V-1}{100+V} \quad \frac{3}{100+V}$$

TPGH: $H_2S\ \frac{0,1V-1}{100+V}M;\ H^+\ \frac{3}{100+V}M;\ CdS\downarrow$

Vì trong môi trường axit nên bỏ qua sự tạo phức hiđroxo của Cd^{2+} và sự phân li của H_2S là không đáng kể.

$$CdS\downarrow + 2H^+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + H_2S \quad K' = 10^{-6,08}$$

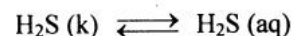
$$C \quad \frac{3}{100+V} \quad \quad \frac{0,1V-1}{100+V}$$

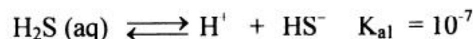
$$[\ ] \quad \frac{3}{100+V} - 2.10^{-6} \quad 10^{-6} \quad \frac{0,1V-1}{100+V} + 10^{-6}$$

$$\frac{10^{-6}\left(\frac{0,1V-1}{100+V}+10^{-6}\right)}{\frac{3}{100+V}-2.10^{-6}} = 10^{-6,08} \Rightarrow V = 10,68\text{ ml}$$

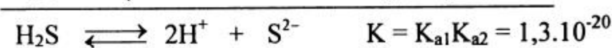
12.

a) Tính nồng độ ion S^{2-} trong dung dịch H_2S 0,100 M; pH = 3,0.









Ta có: $$[H_2S] = \frac{C_{H_2S}[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$[HS^-] = \frac{C_{H_2S}K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$[S^{2-}] = \frac{C_{H_2S}K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

Theo định luật bảo toàn nồng độ:

$$C_{H_2S} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \quad (*)$$

Ở pH = 3 thì $[H^+]^2 >> K_{a1}[H^+] >> K_{a1}K_{a2}$ nên có thể bỏ qua $[S^{2-}]$ và $[HS^-]$ bên cạnh $[H_2S]$. Vậy (*) trở thành:

$$C_{H_2S} = [H_2S] = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{K_{a1}K_{a2}}$$

$$\Rightarrow [S^{2-}] = \frac{C_{H_2S}K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} = \frac{0,1.1,3.10^{-20}}{10^{-6}} = 1,3.10^{-15}M$$

b) Ở pH = 3,0 có thể bỏ qua sự tạo phức hiđroxo của các cation:

$[Mn^{2+}][S^{2-}] = 10^{-2}.1,3.10^{-15} = 1,3.10^{-17} < K_{S(MnS)} = 2,5.10^{-10}$

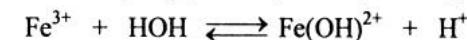
$\Rightarrow$ Không có kết tủa MnS.

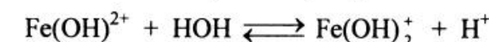
$[Ag^+]^2[S^{2-}] = (10^{-2})^2.1,3.10^{-15} = 1,3.10^{-19} > K_{S(Ag_2S)} = 6,3.10^{-50}$

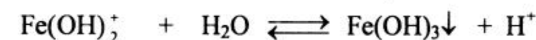
$\Rightarrow$ Tạo kết tủa Ag_2S.

13.

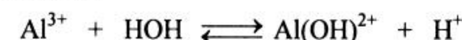
a) Các muối trên bị thủy phân mạnh khi pha loãng:



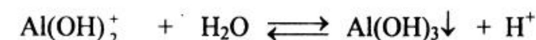




Tương tự với Al^{3+}







Muốn không có hiện tượng tạo kết tủa khi pha loãng các muối này thì phải thêm một ít dung dịch axit vào, lúc này cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều nghịch.

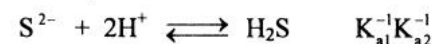
b) $C_{Ag^+} = \frac{10.0,001}{10+40} = 2.10^{-4}M;\ C_{Cl^-} = \frac{40.0,02}{10+40} = 1,6.10^{-2}M$

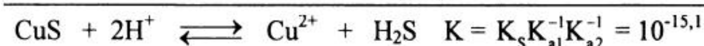
$C_{Ag^+}C_{Cl^-} = 3,2.10^{-6} > K_{S(AgCl)} = 1,8.10^{-10} \Rightarrow$ Có kết tủa AgCl sinh ra



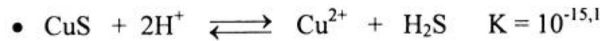
c)

- 

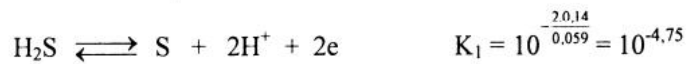




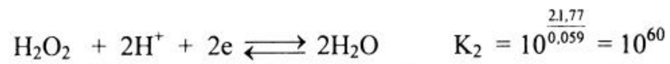
Do K rất bé nên thực tế CuS không tan trong dung dịch HCl.



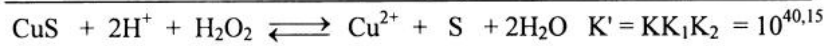
• $CuS + 2H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + H_2S \quad K = 10^{-15,1}$



$H_2S \rightleftharpoons S + 2H^+ + 2e \quad K_1 = 10^{-\frac{2.0,14}{0,059}} = 10^{-4,75}$



$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O \quad K_2 = 10^{\frac{2.1,77}{0,059}} = 10^{60}$

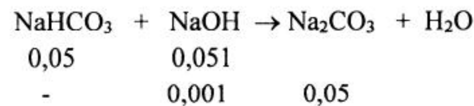


$CuS + 2H^+ + H_2O_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + S + 2H_2O \quad K' = KK_1K_2 = 10^{40,15}$

K' rất lớn nên CuS tan dễ dàng trong dung dịch HCl + H_2O_2.

14.

a) $C_{NaOH} = \dfrac{0,102.100}{100+100} = 0,051M; C_{NaHCO_3} = \dfrac{0,100.100}{100+100} = 0,05M$

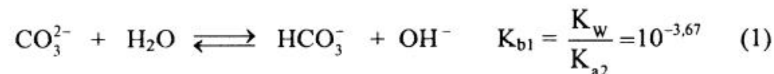


$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$

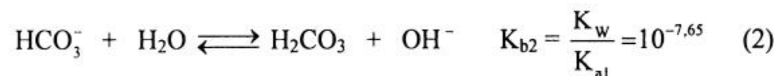
0,05   0,051

\-   0,001   0,05

TPGH: CO_3^{2-} 0,05M; OH^- 0,001M; Na^+



$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \quad K_{b1} = \dfrac{K_W}{K_{a2}} = 10^{-3,67} \quad (1)$

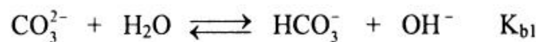


$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \quad K_{b2} = \dfrac{K_W}{K_{a1}} = 10^{-7,65} \quad (2)$



$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_W = 10^{-14} \quad (3)$

Do $K_W << K_{b2} << K_{b1}$ nên (1) là cân bằng chủ yếu trong dung dịch.



$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \quad K_{b1}$



C   0,05 10^{-3}

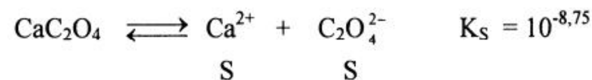
[ ]   0,05 - x   x $10^{-3} + x$

$\Rightarrow \dfrac{x(10^{-3}+x)}{0,05-x} = 10^{-3,67} \Rightarrow x = 10^{-2,56}M \Rightarrow [OH^-] = 10^{-2,42}M$

$\Rightarrow pH = 14 + \lg 10^{-2,42} = 11,58$

b)

• Trong nước nguyên chất:

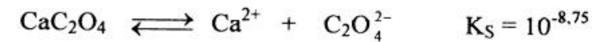


$CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \quad K_S = 10^{-8,75}$

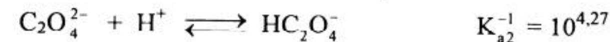
S   S

$\Rightarrow S = \sqrt{K_S} = \sqrt{10^{-8,75}} = 4,2.10^{-5}M$

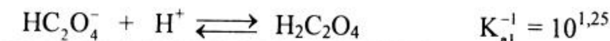
• Trong HCl 0,1M:



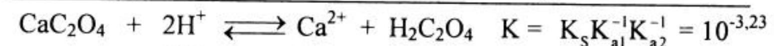
$CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \quad K_S = 10^{-8,75}$



$C_2O_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HC_2O_4^- \quad K_{a2}^{-1} = 10^{4,27}$



$HC_2O_4^- + H^+ \rightleftharpoons H_2C_2O_4 \quad K_{a1}^{-1} = 10^{1,25}$



$CaC_2O_4 + 2H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + H_2C_2O_4 \quad K = K_SK_{a1}^{-1}K_{a2}^{-1} = 10^{-3,23}$

C   0,1

[ ]   0,1 - 2S   S   S

$\dfrac{S^2}{0,1-2S} = 10^{-3,23} \Rightarrow S = 2,31.10^{-3}M \Rightarrow [H^+] = 0,1 - 2S = 0,0954M$

Vì môi trường axit, bỏ qua sự tạo phức hiđroxo của Ca^{2+}, ta có:

$S = [Ca^{2+}] = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}] = [C_2O_4^{2-}](1 + K_{a2}^{-1}[H^+] + K_{a1}^{-1}K_{a2}^{-1}[H^+]^2)$

$\Rightarrow [C_2O_4^{2-}] = \dfrac{S}{1 + K_{a2}^{-1}[H^+] + K_{a1}^{-1}K_{a2}^{-1}[H^+]^2}$

Từ biểu thức: $K_S = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = \dfrac{S^2}{1 + K_{a2}^{-1}[H^+] + K_{a1}^{-1}K_{a2}^{-1}[H^+]^2}$

$\Rightarrow \sqrt{K_S(1 + K_{a2}^{-1}[H^+] + K_{a1}^{-1}K_{a2}^{-1}[H^+]^2)} = 2,92.10^{-3}M$

c) Để không có kết tủa CaC_2O_4 thì

$[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] < K_S \Rightarrow \dfrac{S^2K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} < K_S$

Trong môi trường axit, bỏ qua sự tạo phức hiđroxo của Ca^{2+} nên:

$S = [Ca^{2+}] = 0,01M \Rightarrow \dfrac{0,01^2.10^{-1,25}.10^{-4,27}}{[H^+]^2 + 10^{-1,25}[H^+] + 10^{-1,25}.10^{-4,27}} < 10^{-8,75}$

$\Rightarrow [H^+] \geq 0,385M$

d) Dựa vào kết quả ý c) thì có kết tủa CaC_2O_4 xuất hiện vì

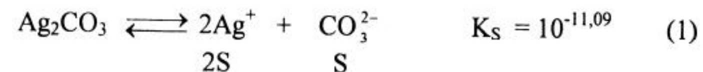
$C_{H^+} = 0,01M < 0,385M$

15.

$C_{Ag_2CO_3} = \dfrac{2}{275,74}.\dfrac{1000}{100} = 7,25.10^{-2} >> S_0 = \sqrt[3]{\dfrac{K_S}{4}} = \sqrt[3]{\dfrac{10^{-11,09}}{4}} = 1,27.10^{-4}M.$

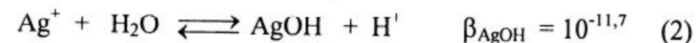
Vậy dung dịch Ag_2CO_3 là dung dịch bão hòa.

Các quá trình:



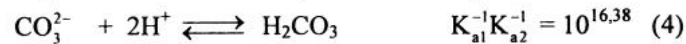
$Ag_2CO_3 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CO_3^{2-} \quad K_S = 10^{-11,09} \quad (1)$

2S   S



$Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^+ \quad \beta_{AgOH} = 10^{-11,7} \quad (2)$


$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^- \qquad K_{a2}^{-1} = 10^{10,33} \qquad (3)$$


$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 \qquad K_{a1}^{-1}K_{a2}^{-1} = 10^{16,38} \qquad (4)$$


$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_W = 10^{-14} \qquad (5)$$

Ở pH = 5,00: Bỏ qua sự phân li của H_2O

$\frac{[AgOH]}{[Ag^+]} = \frac{\beta_{AgOH}}{[H^+]} << 1 \Rightarrow [AgOH] << [Ag^+] \Rightarrow$ Bỏ qua sự tạo phức hiđroxo của Ag^+.

Ta có: $[Ag^+] = 2S$

$$S = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] = [CO_3^{2-}](1 + K_{a2}^{-1}[H^+] + K_{a1}^{-1}K_{a2}^{-1}[H^+]^2)$$

$$\Rightarrow 4S^3 = K_S(1 + K_{a2}^{-1}[H^+] + K_{a1}^{-1}K_{a2}^{-1}[H^+]^2)$$

$$\Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_S(1 + K_{a2}^{-1}[H^+] + K_{a1}^{-1}K_{a2}^{-1}[H^+]^2)}{4}} = 2,17.10^{-2} M$$

Vậy: $[Ag^+] = 4,34.10^{-2}M$; $[CO_3^{2-}] = \frac{S}{1 + K_{a2}^{-1}[H^+] + K_{a1}^{-1}K_{a2}^{-1}[H^+]^2} = 4,34.10^{-9} M$

$[HCO_3^-] = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{K_{a2}} = 9,28.10^{-4} M$; $[AgOH] = \frac{\beta_{AgOH}.[Ag^+]}{[H^+]} = 4,34.10^{-8,7} M$

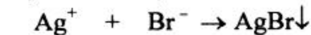
$[H_2CO_3] = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{K_{a1}} = 2,08.10^{-2} M$; $[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]} = 10^{-9} M$.

16. a)

• A + $AgNO_3$: $C_{Ag^+} = 0,075M; C_{I^-} = 0,025M; C_{Br^-} = 0,050M$


$$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow$$

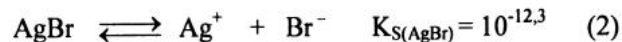
0,025 ← 0,025


$$Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr\downarrow$$

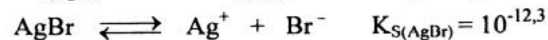
0,050 ← 0,050

Trong dung dịch xuất hiện đồng thời hai kết tủa AgI và AgBr


$$AgI \rightleftharpoons Ag^+ + I^- \qquad K_{S(AgI)} = 10^{-16,0} \qquad (1)$$

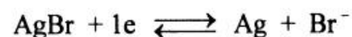

$$AgBr \rightleftharpoons Ag^+ + Br^- \qquad K_{S(AgBr)} = 10^{-12,3} \qquad (2)$$

Do $K_{S(AgI)} << K_{S(AgBr)}$ nên cân bằng (2) là cân bằng chủ yếu trong dung dịch.


$$AgBr \rightleftharpoons Ag^+ + Br^- \qquad K_{S(AgBr)} = 10^{-12,3}$$

x x

$$\Rightarrow x = \sqrt{K_{S(AgBr)}} = \sqrt{10^{-12,3}} = 10^{-6,15} M = [Ag^+]$$

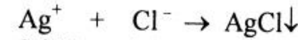

$$AgBr + 1e \rightleftharpoons Ag + Br^-$$

$$\Rightarrow E_1 = E_{AgBr/Ag} = E^0_{AgBr/Ag} + 0,0592lg\frac{1}{[Br^-]}$$

$$= E^0_{Ag^+/Ag} + 0,0592lgK_{S(AgBr)} + 0,0592lg\frac{1}{[Br^-]}$$

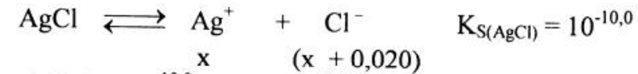
$$= E^0_{Ag^+/Ag} + 0,0592lg[Ag^+] = 0,799 + 0,0592lg10^{-6,15} = 0,43492 V$$

• Dung dịch X:


$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

0,010 0,030

\- 0,020


$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \qquad K_{S(AgCl)} = 10^{-10,0}$$

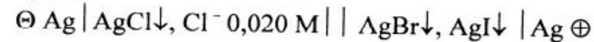
x (x + 0,020)

$\Rightarrow x(x + 0,020) = 10^{-10,0} \Rightarrow x = 10^{-8,30} M = [Ag^+]$

$E_2 = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,0592lg[Ag^+] = 0,799 + 0,0592lg10^{-8,3} = 0,30764 V$

Do $E_2 < E_1$ nên điện cực Ag trong B là cực (+), cực Ag trong X là cực (-).

Sơ đồ pin:


$$\ominus\ Ag \mid AgCl\downarrow, Cl^-\ 0,020\ M \parallel AgBr\downarrow, AgI\downarrow \mid Ag\ \oplus$$

b)

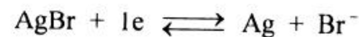
$E_{pin} = E_1 - E_2 = 0,43492 - 0,30764 = 0,12728 V$

c) Phương trình phản ứng:

Anot (-): Xảy ra sự oxi hoá


$$Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow + 1e$$

Catot (+): Xảy ra sự khử


$$AgBr + 1e \rightleftharpoons Ag + Br^-$$

$$AgBr\downarrow + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow + Br^-$$

$$K = 10^{\frac{E^0_{AgBr/Ag} - E^0_{AgCl/Ag}}{0,0592}} = \frac{K_{S(AgBr)}}{K_{S(AgCl)}} = 10^{-2}$$

Hoặc: $\Delta G^0_{298} = -RTlnK = -nFE^0_{pin} \Rightarrow lgK = \frac{E^0_{pin}}{0,0592} = lg\frac{K_{S(AgBr)}}{K_{S(AgCl)}} \Rightarrow K = 10^{-2}$

Chuyên đề 4. SỰ ĐIỆN PHÂN

A. LÍ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

I. KHÁI NIỆM

Sự điện phân là quá trình oxi hóa - khử xảy ra ở bề mặt điện cực khi có dòng điện một chiều đi qua chất điện li nóng chảy hoặc dung dịch chất điện li.

Như vậy, sự điện phân là quá trình sử dụng điện năng để tạo ra sự biến đổi hóa học.

Chú ý:

- Phản ứng điện phân chỉ xảy ra khi có tác dụng của dòng điện. Đây là quá trình biến đổi điện năng thành hoá năng, quá trình này ngược với quá trình xảy ra trong pin điện hóa.
- Phản ứng điện phản xảy ra trên bề mặt điện cực. Bề mặt là danh giới tiếp xúc giữa điện cực và chất điện li.

II. ĐIỆN CỰC VÀ PHẢN ỨNG ĐIỆN PHÂN

1. Định nghĩa

Điện cực nối với cực âm (-) của nguồn ngoài gọi là catot, kí hiệu (-)

Điện cực nối với cực dương (+) của nguồn ngoài gọi là anot, kí hiệu (+).

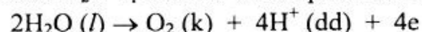
2. Phản ứng hoá học trên bề mặt các điện cực

Trên bề mặt cực âm (-) catot, cation chất điện li nhận electron (hay nói tổng quát là chất oxi hoá đến nhận electron).

Trên bề mặt cực dương (+) anot, anion chất điện li đến nhường electron (hay nói tổng quát là chất khử nhường electron). Ví dụ:

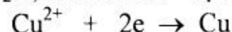
Điện phân dung dịch $CuSO_4$. Khi có dòng điện đi vào dung dịch, ion SO_4^{2-} di chuyển về anot, ion Cu^{2+} di chuyển về catot.

- Ở anot (cực +) có thể xảy ra sự oxi hóa ion SO_4^{2-} hoặc phân tử H_2O, vì H_2O dễ bị oxi hóa hơn nên H_2O bị oxi hóa và sản phẩm là khí oxi:



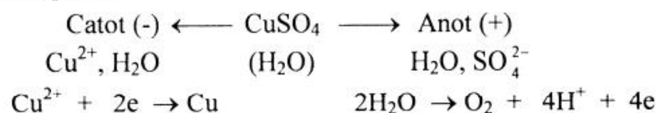
$$2H_2O\ (l) \rightarrow O_2\ (k) + 4H^+\ (dd) + 4e$$

- Ở catot (cực -) có thể xảy ra sự khử ion Cu^{2+} hoặc phân tử H_2O. Vì ion Cu^{2+} dễ bị khử hơn H_2O, nên ion Cu^{2+} bị khử thành kim loại Cu bám trên catot:



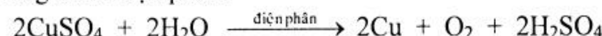
$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$$

Sơ đồ điện phân:



Catot (-) ⟵	$CuSO_4$	⟶ Anot (+)
Cu^{2+}, H_2O	(H_2O)	H_2O, SO_4^{2-}
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$		$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$

Phương trình điện phân:



$$2CuSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{điện phân}} 2Cu + O_2 + 2H_2SO_4$$

Kết luận: Trên catot xảy ra sự khử, có sự chuyển electron từ catot đến cation. Trên anot xảy ra sự oxi hoá, có sự chuyển electron từ anion chất điện li đến anot.

III. SỰ PHÂN CỰC

Khi dòng điện đi qua ranh giới phân chia điện cực - dung dịch thì trạng thái điện cực (về thế, mật độ dòng) sẽ bị thay đổi. Hiện tượng đó gọi là sự phân cực cực điện cực. Khi phân cực thì thế của điện cực sẽ khác với thế cân bằng của nó (thế của điện cực khi không có dòng đi qua).

Nếu khi phân cực, thế của điện cực chuyển dịch về phía dương hơn so với thế cân bằng của nó thì sự phân cực như vậy gọi là sự phân cực anot và ngược lại thì gọi là sự phân cực catot.

Tuỳ thuộc vào bản chất quá trình mà người ta chia quá trình phân cực làm các loại khác nhau

1. Phân cực nồng độ

Phân cực nồng độ sinh ra do sự biến đổi nồng độ của ion ở lớp gần bề mặt điện cực. Ở lớp gần bề mặt anot, do kim loại bị hoà tan nên nồng độ ion tăng lên. Theo công thức Nerst, thế của nó sẽ tăng lên (trở nên dương hơn). Còn trên catot xảy ra sự khử cation do đó nồng độ của nó ở lớp bề mặt sẽ giảm đi và thế điện cực giảm đi (âm hơn). Mật độ dòng càng lớn thì sự biến đổi nồng độ của các ion ở lớp gần bề mặt điện cực càng lớn nên sự phân cực càng mạnh.

Trong trường hợp này để giảm sự phân cực nồng độ thì phải khuấy mạnh dung dịch.

2. Sự phân cực hoá học

Khi dòng điện đi qua ranh giới phân chia điện cực - dung dịch (là bề mặt điện cực), có thể xảy ra phản ứng giữa môi trường hoặc chất điện li với vật liệu làm điện cực. Sản phẩm sinh ra làm biến đổi tính chất của bề mặt điện cực, do đó làm thay đổi thế điện cực. Hiện tượng này gọi là sự phân cực hoá học.

3. Sự phân cực điện hoá

Theo định luật ôm, khi cho dòng điện đi qua dây dẫn thì cường độ dòng điện sẽ tỉ lệ với điện áp đặt vào:

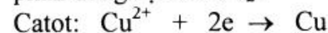
$$I = \frac{U}{R}$$

Thực nghiệm cho thấy dòng điện chỉ bắt đầu đi qua dung dịch điện li khi điện áp giữa hai điện cực có một giá trị hoàn toàn xác định, điều đó có nghĩa là sự điện phân chỉ có thể bắt đầu xảy ra tại một điện áp hoàn toàn xác định. Thí dụ: Nhúng hai điện cực platin vào dung dịch $CuCl_2$, sau đó nối hai điện cực với nguồn điện một chiều sao cho có thể biến đổi liên tục điện áp đặt vào mạch. Khi chưa có hiệu điện thế thì thế hai cực hiển nhiên bằng nhau. Khi bắt đầu tăng điện áp, trong mạch sẽ có một dòng điện: electron đến catot (nối với cực âm của nguồn) và rời anot (anot nối với cực dương của nguồn). Nhưng electron không thể tự đi qua dung dịch điện li, do đó nếu trên điện cực không xảy ra quá trình điện hoá thì một cực sẽ tích điện âm vì dư electron và một cực sẽ tích điện dương vì thiếu electron, điều này dẫn đến cấu trúc của lớp điện kép sẽ thay đổi nghĩa là xảy ra sự phân cực điện cực. Kết quả giữa hai cực xuất hiện

một hiệu điện thế có chiều ngược lại với chiều của nguồn điện bên ngoài. Hiện tượng đó gọi là sự phân cực điện hoá.

IV. THẾ PHÂN HUỶ

Bằng thực nghiệm và lí thuyết, người ta đã chứng minh được rằng sự điện phân chỉ bắt đầu xảy ra ở một điện áp hoàn toàn xác định. Vậy, điện áp tối thiểu giữa hai điện cực để sự điện phân bắt đầu xảy ra gọi là thế phân huỷ. Ví dụ: Điện phân dung dịch $CuCl_2$.


Catot: $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$


Anot: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$

Quá trình trên chỉ có thể xảy ra khi thế catot âm hơn thế Cu^{2+}/Cu và thế anot dương hơn thế $Cl_2/2Cl^-$. Thế đó được gọi là thế phóng điện ion.

Kết luận: Về phương diện lí thuyết, thế phân huỷ của một chất bằng suất điện động của pin tạo bởi chất thoát ra ở catot và anot.

Bảng thế phân huỷ của một số chất

Chất điện li	E (V)	Chất điện li	E (V)
H_2SO_4	1,67	Na_2SO_4	2,21
HNO_3	1,69	$ZnSO_4$	2,35
H_3PO_4	1,70	$AgNO_3$	0,70
NaOH	1,69	$NiCl_2$	1,85
KOH	1,67	$NiSO_4$	2,04

V. QUÁ THẾ

Trong thực nghiệm, hầu hết thế phân giải thường lớn hơn suất điện động của pin tạo bởi các chất thoát ra trên điện cực.

Hiệu số giữa thế phân huỷ và suất điện động của pin tạo bởi các chất thoát ra trên điện cực gọi là quá thế.

Vậy, thế phân giải của một chất được tính theo công thức:

$$E_{pg} = (E^0_a - E^0_c) + \Delta E_a + \Delta E_c$$

Với: E_{pg}: Thế phân giải.

ΔE_a: Quá thế cực dương.

ΔE_c: Quá thế cực âm.

$E^0_a - E^0_c$: Suất điện động của pin tương ứng.

Và thế phóng điện ion trên từng điện cực được tính theo công thức:

Ở catot: $\varepsilon_c' = \varepsilon_c + \eta_c$

Ở anot: $\varepsilon_a' = \varepsilon_a + \eta_a$

Trong đó: ε_c, ε_a lần lượt là thế cân bằng của cation và anion.

η_c, η_a lần lượt là quá thế trên catot và anot.

Khi điện phân dung dịch nước, bên cạnh các cation và anion của chất điện li còn có các ion H_3O^+ và OH^-. Do đó việc nghiên cứu quá thế của hiđro và oxi có tầm quan trọng đặc biệt: biết quá thế của hiđro (hay oxi) có thể điều khiển được quá trình điện phân theo ý muốn.

Kết quả nghiên cứu thực nghiệm cho thấy quá thế của hiđro và oxi phụ thuộc vào mật độ dòng, bản chất của chất làm điện cực, trạng thái bề mặt của nó, thành phần dung dịch. Về mặt định lượng, sự phụ thuộc này được biểu diễn bằng phương trình Tafel:

$$\eta = a + b\lg i$$

Trong đó a và b là những hằng số phụ thuộc vào bản chất của chất làm điện cực và trạng thái bề mặt của nó, i là mật độ dòng ($A.cm^3$).

Bản chất của quá trình quá thế rất phức tạp, liên quan đến đặc tính, bề mặt điện cực, ...

Đối với quá thế oxi, hằng số a và b ngoài sự phụ thuộc vào bản chất vật liệu làm điện cực, nhiệt độ, còn phụ thuộc vào thành phần dung dịch và mật độ dòng.

Trong miền mật độ dòng quy định (~ 10^{-3} $A.cm^3$), quá thế của oxi tăng dần theo dãy:

Co, Fe, Cu, Cd, Pb, Pd, Au, Pt

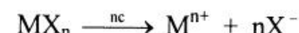
Vậy, các quá trình điện hoá được xác định không phải chỉ bởi các quy luật của nhiệt động học (quá thế cân bằng) mà còn bởi các quy luật động học.

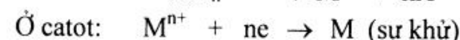
Bảng quá thế của hiđro và oxi với các điện cực khác nhau

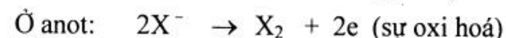
Điện cực	Quá thế của hiđro (V)	Quá thế của oxi (V)
Pt (muội)	0,03 - 0,04	0,3
Fe	0,01 - 0,02	0,3
Pt (nhẵn)	0,2 - 0,4	0,5
Niken	0,2 - 0,4	0,5
Hg	0,8 - 1,0	

VI. ĐIỆN PHÂN CHẤT ĐIỆN LI NÓNG CHẢY

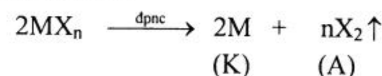
1. Điện phân muối nóng chảy (chủ yếu muối halogenua)

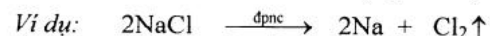

$$MX_n \xrightarrow{nc} M^{n+} + nX^-$$

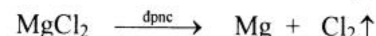

Ở catot: $M^{n+} + ne \rightarrow M$ (sự khử)


Ở anot: $2X^- \rightarrow X_2 + 2e$ (sự oxi hoá)

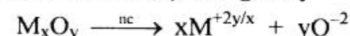
Phương trình điện phân:

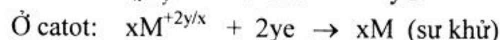

$$2MX_n \xrightarrow{dpnc} \underset{(K)}{2M} + \underset{(A)}{nX_2\uparrow}$$

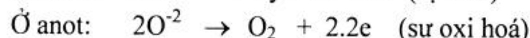

Ví dụ: $2NaCl \xrightarrow{dpnc} 2Na + Cl_2\uparrow$


$MgCl_2 \xrightarrow{dpnc} Mg + Cl_2\uparrow$

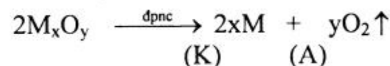
2. Điện phân oxit kim loại nóng chảy


$$M_xO_y \xrightarrow{nc} xM^{+2y/x} + yO^{-2}$$


Ở catot: $xM^{+2y/x} + 2ye \rightarrow xM$ (sự khử)

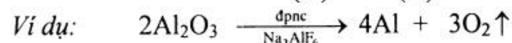

Ở anot: $2O^{-2} \rightarrow O_2 + 2.2e$ (sự oxi hoá)

Phương trình điện phân:



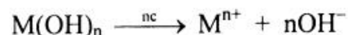
$$2M_xO_y \xrightarrow{đpnc} \underset{(K)}{2xM} + \underset{(A)}{yO_2\uparrow}$$

Ví dụ:



$$2Al_2O_3 \xrightarrow[Na_3AlF_6]{đpnc} 4Al + 3O_2\uparrow$$

3. Điện phân hiđroxit kim loại nóng chảy

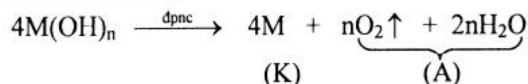


$$M(OH)_n \xrightarrow{nc} M^{n+} + nOH^-$$

Ở catot: $M^{n+} + ne \rightarrow M$ (sự khử)

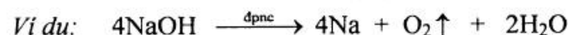
Ở anot: $4OH^- \rightarrow O_2\uparrow + 2H_2O + 4e$ (sự oxi hoá)

Phương trình điện phân:



$$4M(OH)_n \xrightarrow{đpnc} \underset{(K)}{4M} + \underset{(A)}{\underbrace{nO_2\uparrow + 2nH_2O}}$$

Ví dụ:



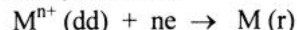
$$4NaOH \xrightarrow{đpnc} 4Na + O_2\uparrow + 2H_2O$$

VII. ĐIỆN PHÂN TRONG DUNG DỊCH NƯỚC

Theo quy luật chung: Ở catot, cation nào có tính oxi hóa càng mạnh thì càng dễ bị khử. Ở anot, anion nào có tính khử càng mạnh thì càng dễ bị oxi hóa.

1. Quy tắc ở catot.

Ở catot có mặt các cation kim loại M^{n+} và H_3O^+ (do nước hoặc axit điện li ra). Nếu thế oxi hoá - khử của cation kim loại lớn hơn thế oxi hoá khử của H_3O^+ thì cation kim loại sẽ bị khử trước.



$$M^{n+}(dd) + ne \rightarrow M(r)$$

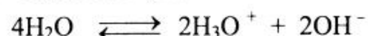
Ngược lại, khi đó H_3O^+ bị khử trước.

- Nếu H_3O^+ là do axit phân li ra:



$$2H_3O^+ + 2e \rightarrow H_2 + 2H_2O$$

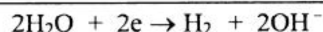
- Nếu H_3O^+ là do nước phân li ra:



$$4H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + 2OH^-$$



$$2H_3O^+ + 2e \rightarrow H_2 + 2H_2O$$



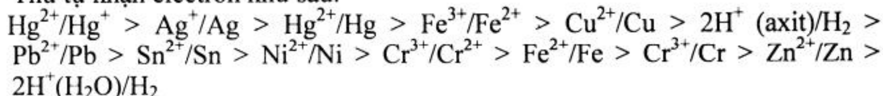
$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

Khi đó, nếu không có sự quá thế thì những ion nào có thế cân bằng lớn hơn thế cân bằng của hiđro trong dung dịch mới nhận electron.

Với pH = 7 ⇒ $E_{2H^+/H_2} = -0,059pH = -0,413$ V

Tức những ion kim loại có thế oxi hóa - khử lớn hơn - 0,413V sẽ bị điện phân.

Thứ tự nhận electron như sau:



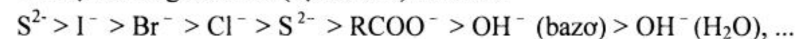
$Hg^{2+}/Hg^+ > Ag^+/Ag > Hg^{2+}/Hg > Fe^{3+}/Fe^{2+} > Cu^{2+}/Cu > 2H^+$ (axit)$/H_2 > Pb^{2+}/Pb > Sn^{2+}/Sn > Ni^{2+}/Ni > Cr^{3+}/Cr^{2+} > Fe^{2+}/Fe > Cr^{3+}/Cr > Zn^{2+}/Zn > 2H^+(H_2O)/H_2$

Tuy nhiên, do sự quá thế nên có sự chuyển dịch về những ion kim loại đứng sau Al^{3+}.

2. Quy tắc anot

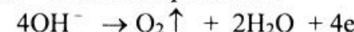
Ở anot có mặt các anion gốc axit và OH^- (do nước hoặc bazơ điện li ra).

a) *Đối với anot trơ*: Không trực tiếp tham gia vào quá trình oxi hóa như C, Pt thì: Thứ tự nhường electron (bị oxi hóa) như sau:



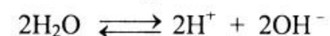
$S^{2-} > I^- > Br^- > Cl^- > S^{2-} > RCOO^- > OH^-$ (bazơ) $> OH^-(H_2O)$, ...

- Nếu OH^- là do bazơ phân li ra:

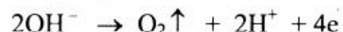


$$4OH^- \rightarrow O_2\uparrow + 2H_2O + 4e$$

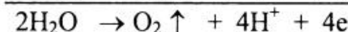
- Nếu OH^- là do nước phân li ra:



$$2H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2OH^-$$



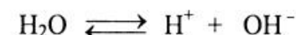
$$2OH^- \rightarrow O_2\uparrow + 2H^+ + 4e$$



$$2H_2O \rightarrow O_2\uparrow + 4H^+ + 4e$$

Ví dụ: Xét điện phân dung dịch $CoCl_2$ với điện cực Pt nhẵn.

Phương trình điện li: $CoCl_2 \rightarrow Co^{2+} + 2Cl^-$

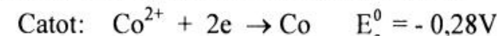


$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

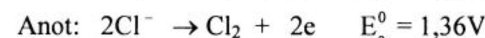
Giải

Xét hai trường hợp:

Trường hợp 1: Chỉ có $CoCl_2$ bị điện phân. Khi đó:



Catot: $Co^{2+} + 2e \rightarrow Co \quad E^0_c = -0,28V$



Anot: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e \quad E^0_a = 1,36V$

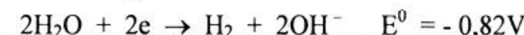
Phản ứng điện phân: $Co^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Co + Cl_2$

Xảy ra ở thế phân giải: $E_{pg} = E^0_a - E^0_c = 1,64V$

Trường hợp 2: Ngoài $CoCl_2$, H_2O cũng bị điện phân. Khi đó cần tính các thế điện cực:

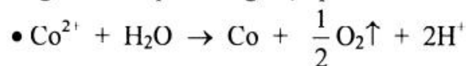


$$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e \quad E^0 = 1,23V$$

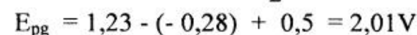


$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad E^0 = -0,82V$$

Và các quá thế oxi, hiđro trên điện cực Pt nhẵn là $E_a = 0,5$; $E_c = 0,4$ tương ứng. Xét các phản ứng điện phân:



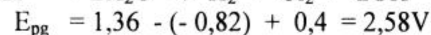
- $Co^{2+} + H_2O \rightarrow Co + \frac{1}{2}O_2\uparrow + 2H^+$



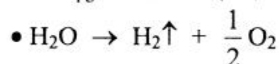
$E_{pg} = 1,23 - (-0,28) + 0,5 = 2,01V$



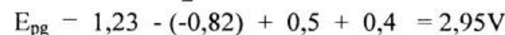
- $2Cl^- + 2H_2O \rightarrow H_2 + Cl_2 + 2OH^-$



$E_{pg} = 1,36 - (-0,82) + 0,4 = 2,58V$

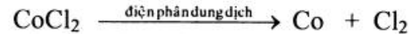


- $H_2O \rightarrow H_2\uparrow + \frac{1}{2}O_2$



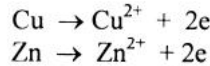
$E_{pg} = 1,23 - (-0,82) + 0,5 + 0,4 = 2,95V$

Ta thấy kết quả thu được ở trường hợp đầu nhỏ nhất, do đó phản ứng điện phân dễ xảy ra nhất. Vậy, phản ứng xảy ra khi điện phân dung dịch $CoCl_2$ là:



$$CoCl_2 \xrightarrow{\text{điện phân dung dịch}} Co + Cl_2$$

b) *Đối với anot hoạt động*: Tham gia trực tiếp vào quá trình oxi hóa như Cu, Zn, ... khi đó các ion trong dung dịch không được điện phân mà chính anot bị oxi hóa:



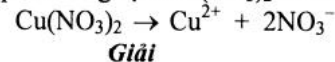
$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$$
$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$$

Chú ý: Hiện tượng dương cực tan là hiện tượng anot làm bằng kim loại mà các ion của nó có trong dung dịch khi điện phân (như điện phân dung dịch $CuSO_4$ với anot bằng Cu), khi đó trong quá trình điện phân anot sẽ bị hoà tan dần (bị oxi hoá) và các nguyên tử của nó chuyển thành các ion dương. Các ion này đi vào dung dịch đi vào dung dịch để bổ sung cho số ion dương đã bị giảm ở catot. Độ giảm khối lượng ở anot bằng độ tăng khối lượng ở catot. Ta có:

$$\Delta m\,(A)\downarrow = \Delta m\,(K)\uparrow$$

Số mol của các ion khác trong dung dịch xem như không đổi.

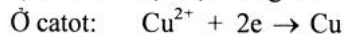
Ví dụ: Viết phương trình điện phân dung dịch $Cu(NO_3)_2$ với điện cực bằng Zn, Cu.



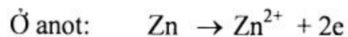
$$Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cu^{2+} + 2NO_3^-$$

Giải

a) Đối với điện cực bằng Zn



Ở catot: $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$

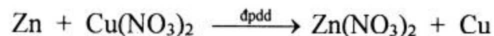


Ở anot: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$



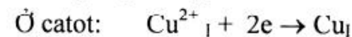
$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

Phương trình điện phân:

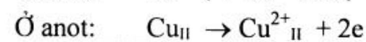


$$Zn + Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{\text{đpdd}} Zn(NO_3)_2 + Cu$$

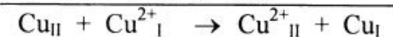
b) Với điện cực bằng Cu



Ở catot: $Cu^{2+}{}_{I} + 2e \rightarrow Cu_I$



Ở anot: $Cu_{II} \rightarrow Cu^{2+}{}_{II} + 2e$



$Cu_{II} + Cu^{2+}{}_{I} \rightarrow Cu^{2+}{}_{II} + Cu_I$

Phương trình điện phân: $Cu_{II} + Cu(NO_3)_{2\,I} \rightarrow Cu(NO_3)_{2\,II} + Cu_I$

(Thực chất anot bị hoà tan còn dung dịch muối $Cu(NO_3)_2$ không đổi)

3. Biểu thức Farađay

$$m_X = \frac{AIt}{nF} \Rightarrow n_X = \frac{It}{nF}$$

$$\Rightarrow \sum n_e \text{ (catot phóng ra)} = \sum n_e \text{ (anot nhận vào)} = \frac{It}{F}$$

Trong đó: m_X – Khối lượng chất thoát ra ở điện cực (gam)

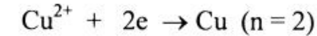
A – Khối lượng mol (nguyên tử hoặc phân tử) của chất X.

I – Cường độ dòng điện (ampe).

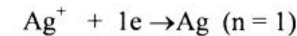
t – Thời gian điện phân (s).

Q = I.t – Điện lượng (C).

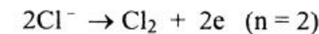
n – Số electron tham gia phản ứng ở điện cực. Chẳng hạn:



$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu \quad (n = 2)$



$Ag^+ + 1e \rightarrow Ag \quad (n = 1)$



$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e \quad (n = 2)$

F – Số Farađay phụ thuộc vào đơn vị của t.

Nếu: t tính bằng giây $\Rightarrow F = 96500$.

t tính bằng giờ $\Rightarrow F = 26,8$.

4. Một số chú ý khi giải bài tập điện phân

a) Các kiểu mắc bình điện phân

- Nhiều bình điện phân mắc nối tiếp.

$I = I_1 = I_2 = ... = I_n$

t qua mỗi bình như nhau

$\Rightarrow$ Q = It qua mỗi bình như nhau.

Khi điện phân nhiều bình điện phân mắc nối tiếp, sự thu hoặc nhường electron ở các điện cực cùng tên phải như nhau $\Rightarrow$ Các chất sinh ra ở các điện cực cùng tên phải tỉ lệ mol với nhau.

- Nhiều bình điện phân mắc song song.

$U = U_1 = U_2 = ... = U_n$

Nếu $R_1 = R_2 = ... = R_n$ (t qua mỗi bình như nhau) thì $I_1 = I_2 = ... = I_n = \frac{I}{n}$

b) Trong cùng một khoảng thời gian t, catot của bình điện phân phóng ra bao nhiêu mol electron để khử cation M^{n+} (H^+ của H_2O hoặc axit) thì anot của bình điện phân cũng thu vào bấy nhiêu mol electron của anion X^{n-} (hay OH^- của H_2O hoặc bazơ).

c) Khi tính toán có liên quan đến dung dịch sau khi điện phân, cần lưu ý đến khối lượng dung dịch có thể bị hao hụt do có một số ion đã kết tủa hoặc biến thành chất bay hơi.

d) Hiệu suất điện phân

$$H\% = \frac{\text{Lượng thoát ra thực tế ở điện cực}}{\text{Lượng tính theo công thức Farađay}}.100\%$$

B. PHƯƠNG PHÁP GIẢI NHANH CÁC DẠNG BÀI TẬP

DẠNG 1: BÀI TẬP CƠ BẢN

Phương pháp:

- Viết phương trình điện li
- Viết các phương trình trao đổi electron của các ion trong dung dịch điện phân
- Viết phương trình điện phân chung
- Sử dụng các công thức để tính toán các đại lượng chưa biết theo các đại lượng đã biết

Các công thức tính toán thường dùng:

• Công thức Faraday: $m_X = \dfrac{AIt}{nF} \Rightarrow n_X = \dfrac{It}{nF}$

$\Rightarrow \sum n_e$ (catot phóng ra) = $\sum n_e$ (anot nhận vào) = $\dfrac{It}{F}$

• Hiệu suất điện phân:

$$H\% = \frac{\text{Lượng thoát ra thực tế ở điện cực}}{\text{Lượng tính theo công thức Faraday}}.100\%$$

• Mật độ dòng: $d = \dfrac{I}{S}$

Ví dụ 1: Điện phân 50ml dung dịch HNO_3 có pH = 5,0 với điện cực than chì trong 30 giờ, dòng điện không đổi 1A .

a) Viết nửa phản ứng tại các điện cực và phương trình phản ứng chung.

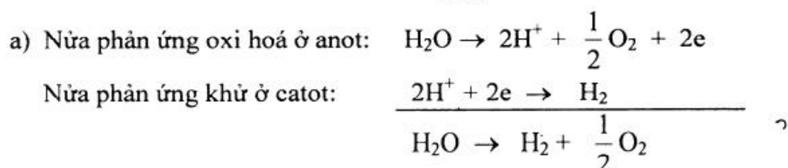
b) Tính pH của dung dịch sau khi điện phân.

c) Tính thể tích dung dịch NaOH 0,0001 mol/l cần để trung hòa dung dịch sau khi điện phân.

d) Hãy cho biết nên dùng chất chỉ thị nào để xác định điểm dừng của phản ứng trung hòa. Coi khối lượng riêng của dung dịch HNO_3 loãng là 1 g/ml

(Đề thi HSGQG năm 2003 - 2004)

Giải



a) Nửa phản ứng oxi hoá ở anot: $H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e$

Nửa phản ứng khử ở catot: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$

b) $n_{H_2} = \dfrac{It}{nF} = \dfrac{1.30.60.60}{2.96500} = 0,5596\,mol$

$\Rightarrow n_{H_2O} = n_{H_2} = 0,5596\,mol \Rightarrow m_{H_2O} = 0,5596.18 = 10,0728\,gam$

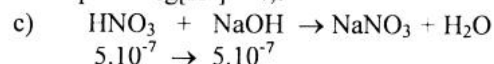
m_{dd} trước điện phân = 50.1 = 50 gam.

m_{dd} sau điện phân = 50 - 10,0728 = 39,9272 gam ≈ 40 gam.

V_{dd} sau điện phân = $\dfrac{40}{1}$ = 40ml = 0,04 lít.

$n_{HNO_3} = 0,05.10^{-5} = 5.10^{-7}\,mol \Rightarrow C_{M(HNO_3)} = [H^+] = \dfrac{5.10^{-7}}{0,04} = 1,25.10^{-5}\,M$

$\Rightarrow pH = -\lg[H^+] = 4,9$



c) $HNO_3 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + H_2O$

$5.10^{-7} \rightarrow 5.10^{-7}$

$\Rightarrow V_{dd(NaOH)} = \dfrac{5.10^{-7}}{10^{-4}} = 5.10^{-3}$ lít = 5ml

d) Phản ứng xảy ra giữa axit mạnh và bazơ mạnh nên có thể dùng chất chỉ thị là phenolphtalein có khoảng chuyển màu (pH) 8 ÷ 10.

Ví dụ 2: Một bình điện phân chứa dung dịch NaOH (pH = 14) và một bình điện phân khác chứa dung dịch H_2SO_4 (pH = 0) ở 298K. Khi tăng hiệu điện thế từ từ ở hai cực mỗi bình người ta thấy có khí giống nhau thoát ra ở cả hai bình tại cùng điện thế.

a) Giải thích hiện tượng trên. Viết các phương trình phản ứng xảy ra ở mỗi bình (không xét sự tạo thành H_2O_2 và $H_2S_2O_8$).

b) Tính hiệu điện thế tối thiểu phải đặt vào hai cực mỗi bình để cho quá trình điện phân xảy ra.

c) Người ta muốn giảm pH của dung dịch NaOH xuống còn 11. Có thể dùng NH_4Cl được không? Nếu được, hãy giải thích và tính khối lượng NH_4Cl phải dùng để giảm pH của 1 lít dung dịch NaOH từ 14 xuống còn 11.

d) Khi pH của dung dịch NaOH bằng 11, thì hiệu điện thế tối thiểu phải đặt vào hai cực của bình điện phân để cho quá trình điện phân xảy ra là bao nhiêu?

Cho: $E^0_{H_2O+\frac{1}{2}O_2/H_2O} = 0,4V;\ E^0_{2H^++\frac{1}{2}O_2/H_2O} = 1,23V;\ pK_b(NH_3) = 4,75.$

(Đề thi HSGQG năm 2005 - 2006)

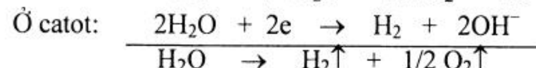
Giải

a) Trong thí nghiệm này, nước bị điện phân ở cùng một điện thế.

• Dung dịch NaOH:



Ở anot: $2OH^- \rightarrow H_2O + 1/2\,O_2 + 2e$



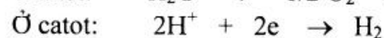
Ở catot: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$

$H_2O \rightarrow H_2\uparrow + 1/2\,O_2\uparrow$

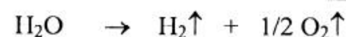
• Dung dịch H_2SO_4:



Ở anot: $H_2O \rightarrow 1/2\,O_2 + 2H^+ + 2e$



Ở catot: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$



$H_2O \rightarrow H_2\uparrow + 1/2\,O_2\uparrow$

Khí thoát ra ở 2 bình đều là hiđro và oxi.

b)

- Dung dịch NaOH:

$$E_A = 0,4 + \frac{0,0592}{2}\lg\frac{1}{(1)^2} = 0,4V;\ E_C = 0 + \frac{0,0592}{2}\lg(10^{-14})^2 = -0,83V$$

$$U_{min} = E_A - E_C = 0,4 - (-0,83) = 1,23V$$

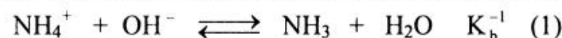
- Dung dịch H_2SO_4:

$$E_A = 1,23 + \frac{0,0592}{2}\lg(1)^2 = 1,23V;\ E_C = 0 + \frac{0,0592}{2}\lg(1)^2 = 0V$$

$$U_{min} = E_A - E_C = 1,23 - 0 = 1,23V$$

(khi tính U_{min} không xét đến quá thế)

c) Có thể dùng NH_4Cl để giảm pH của dung dịch NaOH từ 14 xuống 11.



$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_3 + H_2O \quad K_b^{-1} \quad (1)$$

pOH của dung dịch NaOH đã thêm NH_4Cl để giảm pH của dung dịch NaOH từ 14 xuống 11 được tính theo công thức:

$$(1) \Rightarrow [OH^-] = K_b\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \Rightarrow pOH = pK_b - \lg\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \Rightarrow 3 = 4,75 + \lg\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \quad (2)$$

Khi pH của dung dịch NaOH giảm từ 14 xuống còn 11 thì $[OH^-]$ của dung dịch giảm đi: $1 - 10^{-3} = 0,999$ M.

$(1) \Rightarrow [NH_3] = [OH^-]$ giảm $= 0,999M$

$(2) \Rightarrow [NH_4^+] \approx 0,0178M$

$$\Rightarrow n_{NH_4Cl} = n_{NH_4^+} + n_{NH_3} = 0,0178 + 0,999 = 1,0168 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m_{NH_4Cl} = 1,0168.53,5 = 54,4 \text{gam}$$

d) Khi pH = 11, dung dịch NaOH:

$$E_A = 0,4 + \frac{0,0592}{2}\lg\frac{1}{(10^{-3})^2} = 0,5776V$$

$$E_C = 0 + \frac{0,0592}{2}\lg(10^{-11})^2 = -0,6512V$$

$$\Rightarrow U_{min} = E_A - E_C = 0,5776 - (-0,6512) \approx 1,23V$$

Ví dụ 3: Muối $KClO_4$ được điều chế bằng cách điện phân dung dịch $KClO_3$ với hai điện cực là platin. Thực tế khi điện phân ở anot, ngoài nửa phản ứng tạo ra sản phẩm chính là $KClO_4$ còn đồng thời xảy ra nửa phản ứng phụ tạo thành một khí không màu. Ở catot chỉ xảy ra nửa phản ứng tạo ra một khí duy nhất. Hiệu suất tạo thành sản phẩm chính chỉ đạt 75%.

a) Viết kí hiệu của tế bào điện phân và các nửa phản ứng ở anot và catot.

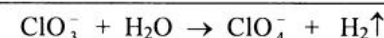
b) Tính khối lượng $KClO_4$ tạo thành và điện lượng tiêu thụ khi điện phân vừa hết 30,625 gam $KClO_3$. Giả sử hiệu suất điện phân đạt 100%.

Giải

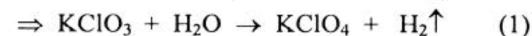
a) Kí hiệu của tế bào điện phân: Pt | $KClO_3$ (dd) | Pt

Phản ứng chính: anot: $ClO_3^- + H_2O \rightarrow ClO_4^- + 2H^+ + 2e$

catot: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$

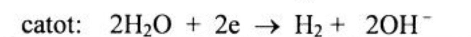


$$ClO_3^- + H_2O \rightarrow ClO_4^- + H_2\uparrow$$

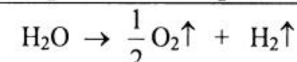


$$\Rightarrow KClO_3 + H_2O \rightarrow KClO_4 + H_2\uparrow \quad (1)$$

Phản ứng phụ: anot: $H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2$



catot: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$



$$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2\uparrow + H_2\uparrow$$

b) $(1) \Rightarrow n_{KClO_4} = n_{KClO_3} = \frac{30,625}{122,5} = 0,25 (mol)$

$\Rightarrow m_{KClO_4} = 138,5.0,25 = 34,625 (gam)$

$$q = n_{KClO_3}.nF.\frac{100}{75} = 0,25.2.96500.\frac{100}{75} = 64333,33 \text{ C}$$

DẠNG 2: ĐIỆN PHÂN DUNG DỊCH HỖN HỢP

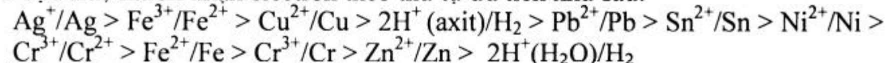
Phương pháp:

+ Viết phương trình điện li.

+ Viết các phương trình xảy ra trên các điện cực theo thứ tự ưu tiên.

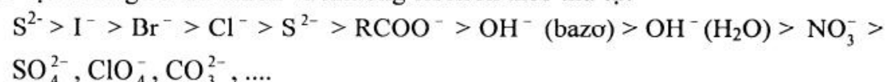
Chú ý: Thứ tự điện phân xảy ra trên các điện cực.

- Ở cực âm, cation nhận electron theo thứ tự ưu tiên như sau:



$Ag^+/Ag > Fe^{3+}/Fe^{2+} > Cu^{2+}/Cu > 2H^+ (axit)/H_2 > Pb^{2+}/Pb > Sn^{2+}/Sn > Ni^{2+}/Ni > Cr^{3+}/Cr^{2+} > Fe^{2+}/Fe > Cr^{3+}/Cr > Zn^{2+}/Zn > 2H^+(H_2O)/H_2$

- Ở cực dương có các anion và nhường electron theo thứ tự:



$S^{2-} > I^- > Br^- > Cl^- > S^{2-} > RCOO^- > OH^-$ (bazơ) $> OH^-(H_2O) > NO_3^- > SO_4^{2-}, ClO_4^-, CO_3^{2-}, ...$

Ví dụ 1: Dung dịch X có chất tan là muối $M(NO_3)_2$. Người ta dùng 200ml dung dịch K_3PO_4 vừa đủ phản ứng với 200ml dung dịch X, thu được kết tủa $M_3(PO_4)_2$ và dung dịch Y. Khối lượng kết tủa đó (đã được sấy khô) khác khối lượng $M(NO_3)_2$ ban đầu là 6,825 gam. Điện phân 400ml dung dịch X bằng dòng điện I = 2A tới khi thấy khối lượng catot không tăng thêm nữa thì dừng, được dung dịch Z. Giả thiết sự điện phân có hiệu suất 100%.

a) Hãy tìm nồng độ ion của dung dịch X, dung dịch Y, dung dịch Z. Cho biết các gần đúng phải chấp nhận khi tính nồng độ dung dịch Y, dung dịch Z.

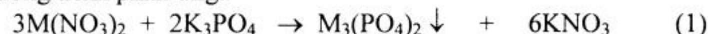
b) Tính thời gian (theo giây) đã điện phân.

c) Tính thể tích khí thu được ở 27,3°C, 1atm trong sự điện phân.

(Đề thi HSGQG năm 2001 - 2002)

Giải

a) Phương trình phản ứng:



$$3M(NO_3)_2 + 2K_3PO_4 \rightarrow M_3(PO_4)_2\downarrow + 6KNO_3 \qquad (1)$$

Dung dịch Y: dung dịch KNO_3



$$KNO_3 \rightarrow K^+ + NO_3^- \qquad (2)$$

Theo (1), 6 mol NO_3^- phản ứng tạo ra 2 mol PO_4^{3-} làm thay đổi khối lượng:

$$372 - 190 = 182 \text{ gam}$$

x mol NO_3^- phản ứng tạo ra x/3 mol PO_4^{3-} làm thay đổi khối lượng 6,825 gam

$$x = \frac{6.6,825}{182} = 0,225 \text{ mol} \Rightarrow C_{dd\,X} = \frac{0,1125.1000}{200} = 0,5625 \text{ M}$$

Theo (1), $n_{K^+} = n_{NO_3^-} = n_{KNO_3} = 0,225$ mol

Coi $V_{dd\,Y} \approx V_{dd\,X} + V_{dd\,K_3PO_4} \approx 400ml \qquad (3)$

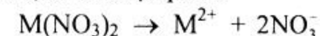
Vậy $C_{K^+} = C_{NO_3^-} = \dfrac{0,225.1000}{400} = 0,5625M$

Dung dịch Y có nồng độ: $C_{K^+} = C_{NO_3^-} = 0,5625M$

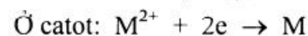
Các gần đúng đã chấp nhận khi tính nồng độ dung dịch **Y**:

- Bỏ qua sự thay đổi thể tích khi tính $V_{dd\,Y}$ và sự có mặt $M_3(PO_4)_2\downarrow$
- Bỏ qua sự tan $M_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3M^{2+} + 2PO_4^{3-} \qquad (4)$
- Bỏ qua sự phân li của $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

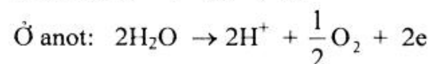
Xét sự điện phân, sơ đồ điện phân:



$$M(NO_3)_2 \rightarrow M^{2+} + 2NO_3^-$$



Ở catot: $M^{2+} + 2e \rightarrow M$



Ở anot: $2H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e$

Phương trình điện phân:



$$M(NO_3)_2 + H_2O \rightarrow M\downarrow + 1/2\,O_2\uparrow + 2HNO_3 \qquad (5)$$

Trong 400 ml dung dịch X có chứa 0,225 mol $M(NO_3)_2$

Dung dịch Z có chất tan HNO_3. Coi $V_{dd}\,Z \approx V_{dd}\,X \approx 400ml \qquad (6)$

Theo (5) $\Rightarrow n_{HNO_3} = 2n_{M(NO_3)_2} = 2.0,225 = 0,45\,mol$

$$\Rightarrow C_{H^+} = C_{NO_3^-} = C_{HNO_3} = \frac{0,45}{0,4} = 1,125M$$

Các gần đúng đã chấp nhận khi tính nồng độ dung dịch Z:

- Coi $V_{dd}\,Z \approx V_{dd}\,X$, bỏ qua sự thay đổi thể tích do sự điện phân gây ra.
- Bỏ qua sự phân li $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ vì Z là dd HNO_3

Nồng độ ion dung dịch X: $C_{M^{2+}} = 0,5625M; C_{NO_3^-} = 1,125M$

Dung dịch Y: $C_{K^+} = C_{NO_3^-} = 0,5625M$

Dung dịch Z: $C_{H^+} = C_{NO_3^-} = 1,125M$

b) Tính thời gian đã điện phân:

$$m = \frac{AIt}{96500n} \Rightarrow t = \frac{m}{A}.\frac{96500n}{I} \qquad (7)$$

Thay $\dfrac{m}{A} = n_{M(NO_3)_2} = 0,5625.\,0,4 = 0,025$ mol; n = 2 ; I = 2A vào (7) ta được:

$$t = 0,225.96500 = 21.712,5 \text{ (giây)}$$

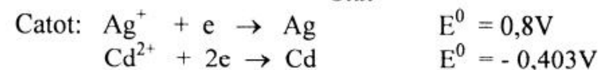
c) Tính thể tích khí thu được ở 27,3°C , 1atm trong sự điện phân dung dịch Y, Z.

Theo (5): $n_{O_2} = \dfrac{1}{2}n_{M(NO_3)_2} = \dfrac{0,225}{2} = 0,1125$ mol

$$\Rightarrow V_{O_2} = \frac{22,4.0,1125.(273+27,3)}{273.1} = 2,772 \text{ lít}$$

Ví dụ 2: Một trong các phương pháp tách các kim loại ra khỏi nhau nằm trong cùng một dung dịch là dùng phương pháp điện phân với điện áp thích hợp. Muốn tách Ag ra khỏi dung dịch chứa 0,1 mol $AgNO_3$ và 0,1 mol $Cd(NO_3)_2$ trong 1 lít phải dùng điện áp bao nhiêu ? Cho biết quá thế của Ag bằng 0 và O_2 là 0,4V và $[H_3O^+]$ = 1M và sau khi tách $[Ag^+] = 10^{-6}$ M

Giải



Catot: $Ag^+ + e \rightarrow Ag \qquad E^0 = 0,8V$

$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd \qquad E^0 = -0,403V$



Anot: $2H_2O \rightarrow O_2 + 2H^+ + 4e \qquad E^0 = 1,23V$

$$E_C(Ag) = 0,8 + 0,059\lg 10^{-6} = 0,446V$$

$$E_C(Cd) = -0,403 + \frac{0,059}{2}\lg 0,1 = -0,4325V$$

$$E_a = 1,23 + 0,059/4\lg\frac{1}{(1)^2} = 1,23V$$

$\Rightarrow E_a - E_C(Ag) + 0,4 = 1,184V$

$E_a - E_c(Cd) + 0,4 = 2,0625V$

Vậy, phải dùng điện áp trong khoảng: 1,184V đến 2,0625V

DẠNG 3: BÀI TẬP CÓ NHIỀU BÌNH ĐIỆN PHÂN MẮC NỐI TIẾP HOẶC SONG SONG

Phương pháp:

- Nếu có nhiều bình điện phân mắc nối tiếp:
  - Cường độ dòng điện đi qua các bình bằng nhau.
  - Điện lượng chuyển qua mỗi bình bằng nhau q = It

- Sự thu hoặc nhường electron ở các điện cực cùng tên phải bằng nhau và chất sinh ra ở các điện cực cùng dấu tỉ lệ mol với nhau.

- Nếu có nhiều bình điện phân mắc song song. Ta có:

$I_1R_1 = I_2R_2 = I_3R_3 = ... = I_nR_n$

Nếu $R_1 = R_2 = R_3 = ... = R_n$ thì $I_1 = I_2 = ... = I_n = I/n$

- Ngoài ra nếu đề bài toán cho biết quá trình điện phân gồm nhiều giai đoạn xảy ra kế tiếp nhau, có thể dự đoán các giai đoạn nào đã xảy ra chưa dựa trên lượng sản phẩm xuất hiện ở các điện cực vào những thời điểm khác nhau. Chẳng hạn, nếu bài toán cho thời gian điện phân tăng lên n lần, lượng sản phẩm cũng tăng lên n lần ⇒ Ở điện cực đó chỉ xảy ra một phản ứng khử hoặc oxi hóa duy nhất.

Ví dụ 1: Có 3 bình điện phân mắc nối tiếp, mỗi bình có hai điện cực Pt. Bình 1 có 100ml dung dịch Na_2SO_4 2M; bình 2 có 100ml dung dịch $AgNO_3$ 0,15M, bình 3 có 100ml dung dịch muối sunfat của 1 kim loại. Khi điện phân cation này bị khử thành kim loại. Tiến hành điện phân bằng dòng điện 1 chiều có I = 9,65A. Khi ngừng điện phân ở catot bình 1 có 12mg khí thoát ra, ở bình 3 có 0,384 gam kim loại bám vào (trong dung dịch vẫn còn kim loại). Biết hiệu suất điện phân là 100% và các kim loại thoát ra bám hết vào bề mặt điện cực.

a) Viết phương trình phản ứng xảy ra trên các điện cực và phản ứng điện phân ở mỗi bình điện phân.

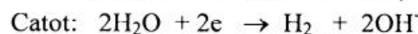
b) Xác định muối sunfat kim loại trong bình 3.

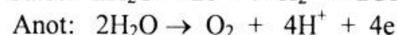
c) Tính khối lượng các chất thoát ra ở điện cực của các bình điện phân.

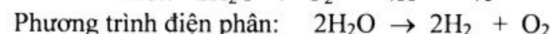
Giải

Do các bình điện phân mắc nối tiếp nên thời gian điện phân t và cường độ dòng điện I qua mỗi bình là như nhau.

- *Bình 1:* $Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$


Catot: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$


Anot: $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$


Phương trình điện phân: $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$

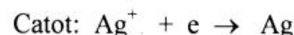
Ta có: $m_{H_2} = 12mg$ ⇒ Thời gian điện phân:

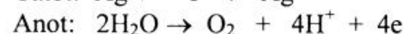
$$t = \frac{m.n.F}{AI} = \frac{0,012.2.96500}{2.9,65} = 120\ (s)$$

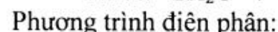
Lượng O_2 thoát ra: $n_{O_2} = \frac{1}{2}n_{H_2} = \frac{0,012}{2.2} = 0,003$ mol

$\Rightarrow m_{O_2} = 0,0003.32 = 0,096$ gam

- *Bình 2:* $AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$


Catot: $Ag^+ + e \rightarrow Ag$


Anot: $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$


Phương trình điện phân:


$4AgNO_3 + 2H_2O \rightarrow 4Ag + 4HNO_3 + O_2\uparrow$

n_{AgNO_3} ban đầu $= 0,1.0,15 = 0,015$ mol

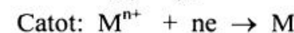
Khối lượng Ag sinh ra:

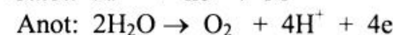
$$m_{Ag} = \frac{9,65.108.120}{1.96500} = 1,296 \text{ gam}$$

Trong thời gian 120s, $AgNO_3$ mới bị điện phân:

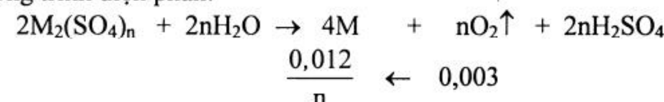
$$n_{AgNO_3} = n_{Ag} = \frac{1,296}{108} = 0,012 \text{ mol} < 0,015 \text{ mol}$$

- *Bình 3:* $M_2(SO_4)_n \rightarrow 2M^{n+} + nSO_4^{2-}$


Catot: $M^{n+} + ne \rightarrow M$


Anot: $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$

Phương trình điện phân:


$2M_2(SO_4)_n + 2nH_2O \rightarrow 4M + nO_2\uparrow + 2nH_2SO_4$

$\frac{0,012}{n} \leftarrow 0,003$

$$\Rightarrow \frac{0,384}{M} = \frac{0,012}{n} \Rightarrow M = 32n \Rightarrow n = 2 \text{ và } M = 64\ (Cu)$$

Ví dụ 2: Mắc nối tiếp hai bình điện phân: bình X chứa 800ml dung dịch MCl_2 nồng độ a mol/l và HCl nồng độ 4a mol/l; bình Y chứa 800ml dung dịch $AgNO_3$

Sau 3 phút 13 giây, ở catot bình X thoát ra 1,6 gam kim loại, còn ở catot của bình Y thoát ra 5,4 gam kim loại.

Biết cường độ dòng điện không đổi, hiệu suất điện phân 100%. Sau 9 phút 59 giây thì ngừng điện phân, lấy hai dung dịch thu được sau điện phân đổi nhau thì thu được 6,1705g kết tủa và thể tích dung dịch Z là 1,6 lít.

a) Giải thích các quá trình điện phân

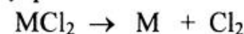
b) Tính khối lượng nguyên tử M

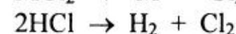
c) Tính nồng độ C_M của các chất trong dung dịch ban đầu ở bình X, Y và trong dung dịch Z. Thể tích các dung dịch coi như không đổi.

d) So sánh thể tích khí thoát ra ở anot các bình X, Y.

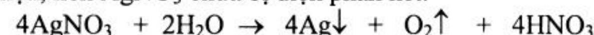
Giải

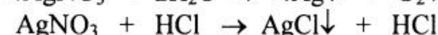
a) - *Bình X:* Ta thấy: $\frac{t_1}{t_2} = 3 > \frac{m_1}{m_2} = 2$ ⇒ MCl_2 đã điện phân hết và HCl đã bị điện phân một phần.


$MCl_2 \rightarrow M + Cl_2$


$2HCl \rightarrow H_2 + Cl_2$

- *Bình Y:* Do $\frac{t_1}{t_2} = \frac{m_1'}{m_2'} = 3$; mặt khác khi trộn hai dung dịch điện phân có kết tủa xuất hiện, nên $AgNO_3$ chưa bị điện phân hết.


$4AgNO_3 + 2H_2O \rightarrow 4Ag\downarrow + O_2\uparrow + 4HNO_3$


$AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl\downarrow + HCl$

b) Do hai bình điện phân mắc nối tiếp nên tổng e mà catot phóng ra ở hai bình điện phân trong cùng một thời gian là như nhau:

$$\frac{1,6.n}{M} = \frac{5,4.1}{108} \Rightarrow M = 32n \Rightarrow n = 2 \text{ và } M = 64 \text{ (Cu)}$$

c) Ta có: $n_{CuCl_2} = n_{Cu} = \frac{3,2}{64} = 0,05 \text{ mol} \Rightarrow a = \frac{0,05}{0,8} = 0,0625M$

$$n_{AgNO_3} \text{ ban đầu } = n_{Ag} + n_{AgCl} = \frac{16,2}{108} + \frac{6,1705}{143,5} = 0,193 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow C_{M(AgNO_3)} = \frac{0,193}{0,8} = 0,24M$$

d) Ta có: $n_{Cl_2(X)} = 2n_{O_2(Y)}$

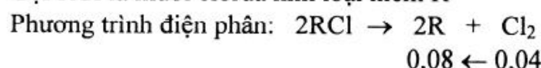
DẠNG 4: ĐIỆN PHÂN NÓNG CHẢY

Phương pháp: Khi điện phân nóng chảy, thứ tự phản ứng của cation kim loại (bị khử tại catot) theo nguyên tắc: *nguyên tố kim loại đứng sau trong dãy điện hoá thì cation của nó bị khử trước.*

Ví dụ 1: Điện phân muối clorua kim loại kiềm nóng chảy người ta thu được 0,896 lít khí (đktc) ở anot và 3,12 gam kim loại ở catot. Hãy xác định công thức muối đem điện phân.

Giải

Gọi RCl là muối clorua kim loại kiềm R



Phương trình điện phân: $2RCl \rightarrow 2R + Cl_2$

$0,08 \leftarrow 0,04$

$$\Rightarrow R = \frac{3,12}{0,08} = 39 \text{ (K)}$$

Ví dụ 2: Điện phân muối clorua của kim loại ở trạng thái nóng chảy khi trên catot xuất hiện 6,24 gam kim loại thì trên anot thu được 1,792 lít khí (đktc).

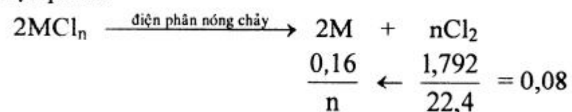
a) Xác định tên muối clorua trên.

b) Đem điện phân dung dịch có b mol muối clorua kim loại trên bằng bình điện phân có vách ngăn, thấy có 75% clorua kim loại bị điện phân, dung dịch thu được gọi là dung dịch X. Đem nhiệt phân hoàn toàn a mol $CaCO_3$ rồi dẫn khí sinh ra vào dung dịch X, thu được dung dịch Y. Dung dịch Y tác dụng với $Ba(OH)_2$ và $BaCl_2$ đều xuất hiện kết tủa. Xác định thành phần của dung dịch Y và khối lượng của các chất tan có trong dung dịch Y theo a, b.

Giải

a) Gọi CTPT muối clorua kim loại là MCl_n

Phương trình điện phân:

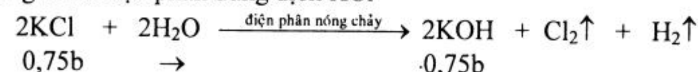


$$2MCl_n \xrightarrow{\text{điện phân nóng chảy}} 2M + nCl_2$$

$$\frac{0,16}{n} \leftarrow \frac{1,792}{22,4} = 0,08$$

$$\Rightarrow M = \frac{6,24n}{0,16} = 39n \Rightarrow n = 1 \text{ và } M = 39 \text{ (K)}$$

b) Phương trình điện phân dung dịch KCl

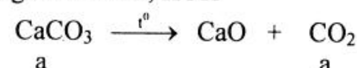


$$2KCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{điện phân nóng chảy}} 2KOH + Cl_2\uparrow + H_2\uparrow$$

$0,75b \rightarrow 0,75b$

$\Rightarrow n_{KCl}$ còn $= b - 0,75b = 0,25b$

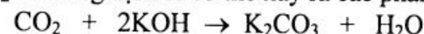
Dung dịch X gồm KCl dư, KOH



$$CaCO_3 \xrightarrow{t^o} CaO + CO_2$$

$a \qquad\qquad a$

Hấp thụ CO_2 và dung dịch X có thể xảy ra các phản ứng sau:



$$CO_2 + 2KOH \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$$



$$CO_2 + KOH \rightarrow KHCO_3$$

Dung dịch Y tác dụng với $Ba(OH)_2$ và $BaCl_2$ đều cho kết tủa. Chứng tỏ trong Y có chứa K_2CO_3.

- *Trường 1:* Y có chứa KCl, K_2CO_3, KOH dư (nếu có)

$m_{KCl} = 74,5.0,25b = 18,625b$ gam; $n_{K_2CO_3} = n_{CO_2} = a$ mol

$\Rightarrow m_{K_2CO_3} = 138a$ gam

$\Rightarrow m_{KOH} = 56(0,75b - 2a)$

- *Trường hợp 2:* Y chứa KCl, $KHCO_3$ và K_2CO_3

$m_{KCl} = 74,5.0,25b = 18,625b$ gam

Gọi x, y lần lượt là số mol $KHCO_3$ và K_2CO_3. Ta có:

$$\begin{cases} x + y = a \\ x + 2y = 0,75b \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,75b - a \\ y = 2a - 0,75b \end{cases}$$

$\Rightarrow m_{K_2CO_3} = 138(0,75b - a)$ gam; $m_{KHCO_3} = 100(2a - 0,75b)$ gam

Ví dụ 3: Người ta thực hiện sự điện phân để điều chế Al từ quặng boxit với dòng điện 50000A, điện thế 4,5 vôn liên tục trong một ngày.

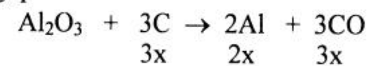
a) Tính lượng Al thu được.

b) Tính lượng than chì (làm anot) tiêu thụ trong 1 ngày và thu được bao nhiêu gam xôđa Na_2CO_3 nếu dẫn toàn bộ khí tạo thành vào dung dịch NaOH dư (giả thiết chỉ có 2 khí CO và CO_2 sinh ra theo tỉ lệ thể tích 3: 7)

c) Tính lượng quặng cần thiết dùng trong một ngày, biết rằng quặng chứa 60% Al_2O_3 và hiệu suất tinh chế ra Al_2O_3 từ quặng là 80%.

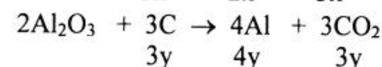
Giải

a) Phương trình tổng quát:



$$Al_2O_3 + 3C \rightarrow 2Al + 3CO$$

$3x \qquad 2x \qquad 3x$



$$2Al_2O_3 + 3C \rightarrow 4Al + 3CO_2$$

$3y \qquad 4y \qquad 3y$

Khối lượng Al thu được trong một ngày (24 giờ) là

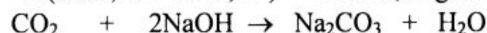
$$m_{Al} = \frac{27.50000.24}{3.26,8} = 402985 \text{ gam } = 402,985 \text{ kg}$$

b) Ta có hệ:

$$\begin{cases} 2x + 4y = \dfrac{402985}{27} = 14925,37 \\ \dfrac{x}{y} = \dfrac{3}{7} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 3x = 3950,83 \text{ mol} \\ 3y = 9218,61 \text{ mol} \end{cases}$$

Lượng than tiêu thụ trong một ngày (24 giờ) là

m_C = 12(3950,83 + 9218,61) = 158033,28 gam = 158,03328 kg.



$$CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$



$$9218,61 \longrightarrow 9218,61$$

$\Rightarrow m_{Na_2CO_3}$ = 9218,61.106 = 977172,66 gam = 977,17266 kg.

c) Tính lượng quặng cần dùng trong một ngày:

Lượng Al_2O_3 cần dùng trong một ngày:

$$m_{Al_2O_3} = \frac{402985.102}{2.27} = 761193,88 \text{ gam}$$

Vì quặng chứa 60% Al_2O_3 và hiệu suất tinh chế Al_2O_3 từ quặng là 80% nên lượng quặng thực dùng trong một ngày là

$$\frac{761193,88.100.100}{60.80} = 1585820,583 \text{ gam}$$

C. BÀI TẬP

1. Điện phân là gì? Sự khác nhau cơ bản giữa phản ứng điện phân và phản ứng oxi hoá - khử thông thường?

2. So sánh sự giống nhau và khác nhau giữa điện phân KCl nóng chảy và điện phân dung dịch KCl?

3. Tại sao khi điện phân dung dịch với anot hoạt động, các anion trong dung dịch chất điện phân không bị oxi hoá trên bề mặt anot? Xét trường hợp điện phân dung dịch $CuSO_4$ trong hai thí nghiệm: một điện cực grafit với một điện cực niken.

4. Viết các phương trình phản ứng xảy ra khi điện phân dung dịch chứa a mol $CuSO_4$, b mol NaCl (điện cực trơ, có màng ngăn).

5. Thế nào là sự phóng điện ion? Về mặt lí thuyết và về mặt thực tế thì thế đó được tính như thế nào?

6. Thế nào là quá thế? Quá thế của hiđro và oxi phụ thuộc vào những yếu tố nào?

7. Hoà tan 4,5 gam tinh thể $XSO_4.5H_2O$ vào nước thu được dung dịch A. Điện phân dung dịch A với điện cực trơ. Nếu thời gian điện phân là t giây thì thu được kim loại ở catot và 0,007 mol khí tại anot. Nếu thời gian điện phân là 2t giây thì thu được 0,024 mol khí.

a) Xác định $XSO_4.5H_2O$

b) Cho I = 1,93A. Tính thời gian t.

8. Điện phân 1 lít dung dịch NaCl (d = 1,2 gam/ml) chỉ thu được một chất khí ở điện cực. Cô cạn dung dịch sau điện phân còn lại 125 gam chất rắn khan. Nhiệt phân chất rắn này thấy khối lượng giảm 8 gam. Tính:

a) Hiệu suất của quá trình điện phân NaCl.

b) Nồng độ phần trăm và nồng độ mol của dung dịch NaCl ban đầu.

c) Khối lượng dung dịch còn lại sau diện phân.

9. Muối $KClO_4$ được điều chế bằng cách điện phân dung dịch $KClO_3$. Thực tế khi điện phân ở một điện cực, ngoài nửa phản ứng tạo ra sản phẩm chính là $KClO_4$ còn đồng thời xảy ra nửa phản ứng phụ tạo thành một khí không màu. Ở điện cực thứ hai chỉ xảy ra nửa phản ứng tạo ra một khí duy nhất. Hiệu suất tạo thành sản phẩm chính chỉ đạt 60%.

a) Viết kí hiệu của tế bào điện phân và các nửa phản ứng ở anot và catot.

b) Tính điện lượng tiêu thụ và thể tích khí thoát ra ở điện cực (đo ở 25^0C và 1atm) khi điều chế được 332,52 gam $KClO_4$.

10. a) Cần 2 lít dung dịch $CuSO_4$ 0,01M có pH = 2,00 để mạ điện:

α) Tại sao dung dịch cần pH thấp như vậy ?

β) Trong phòng thí nghiệm có muối $CuSO_4.5H_2O$, nước nguyên chất, H_2SO_4 98% (d = 1,84 gam/ml). Hãy trình bày cách chuẩn bị dung dịch trên (bỏ qua chất phụ).

b) Có vật cần mạ, bản đồng, dung dịch vừa được chuẩn bị trên và nguồn điện thích hợp.

α) Hãy trình bày sơ đồ của hệ thống để thực hiện sự mạ điện này (có hình vẽ). Viết phương trình phản ứng xảy ra trên các điện cực.

β) Tính thời gian thực hiện sự mạ điện nếu biết: I = 0,5A; lớp mạ điện có diện tích 10 cm^2, bề dày 0,17 mm, khối lượng riêng của Cu là 8,89 g/cm^3. Hiệu suất của sự điện phân đạt 80%.

11. Dùng các số liệu về thế điện cực tiêu chuẩn hãy tính các thế cần thiết phải đặt vào các điện cực để xảy ra quá trình điện phân với điện cực là bản platin nhẵn trong:

- Dung dịch $CuCl_2$.
- Dung dịch NaCl, biết $E^0_{H_2O/H_2} = -0,82V$.
- Dung dịch HCl.
- Dung dịch $CuSO_4$, biết $E^0_{\frac{1}{2}O_2,H^+/H_2O} = 1,23V$.
- Dung dịch Na_2SO_4

Ngoài ra, cho biết thêm: khi dùng điện cực platin nhẵn bóng thì thế cần thiết để điện phân làm thoát ra khí H_2 lớn hơn giá trị thế điện cực tiêu chuẩn là 0,35 V, còn khí O_2 là 0,5 V.

12. Hòa tan hết 8,56 gam hỗn hợp X gồm Fe_3O_4 và CuO trong 400ml dung dịch HNO_3 1M, kết thúc các phản ứng thu được dung dịch Y và 0,01 mol NO (sản phẩm khử duy nhất). Điện phân dung dịch Y (điện cực trơ, không màng ngăn, hiệu suất 100%) với cường độ dòng điện không đổi 5A, trong 1 giờ 20 phút 25 giây. Tính khối lượng catot tăng lên và tổng thể tích khí thoát ra (đktc) ở hai điện cực khi kết thúc điện phân.

13. Điện phân (điện cực trơ, hiệu suất 100%) dung dịch H_2SO_4 với cường độ dòng điện không đổi 10A, trong thời gian 2 giờ 40 phút 50 giây. Sau điện phân thu được 100 gam dung dịch H_2SO_4 20%. Coi nước bay hơi không đáng kể trong quá trình điện phân. Tính nồng độ phần trăm của dung dịch H_2SO_4 trước điện phân.

14. Hoà tan hết 24,8 gam hỗn hợp X gồm Fe, Cu trong 240 gam dung dịch HNO_3 31,5%, kết thúc các phản ứng thu được dung dịch Y và 6,72 lít NO (đktc).

a) Tính phần trăm khối lượng của mỗi kim loại trong X.

b) Điện phân dung dịch Y (điện cực trơ, hiệu suất quá trình điện phân 100%) với cường độ dòng điện không đổi 10A, trong 2 giờ 8 phút 40 giây. Tính khối lượng catot tăng lên và thể tích khí thoát ra (đktc) ở các điện cực.

15. Đốt 14,8 gam hỗn hợp X gồm Fe, Cu trong bình chứa khí O_2. Sau phản ứng thu được 19,6 gam hỗn hợp rắn Y gồm Fe_3O_4 và CuO. Cho Y phản ứng hết với 800ml dung dịch HCl 1M, thu được dung dịch A. Điện phân dung dịch A (điện cực trơ, hiệu suất quá trình điện phân là 100%) với cường độ dòng điện không đổi 5A, trong khoảng thời gian 3 giờ 13 phút. Khối lượng dung dịch thu được sau điện phân thay đổi như thế nào so với trước điện phân (coi nước bay hơi không đáng kể trong quá trình điện phân).

16. Điện phân 150 ml dung dịch $AgNO_3$ 1M với điện cực trơ trong t giờ, cường độ dòng điện không đổi 2,68A (hiệu suất quá trình điện phân là 100%), thu được chất rắn X, dung dịch Y và khí Z. Cho 12,6 gam Fe vào Y, sau khi các phản ứng kết thúc thu được 14,5 gam hỗn hợp kim loại và khí NO (sản phẩm khử duy nhất của N^{+5}). Tính giá trị của t.

17. Người ta điều chế H_2 và O_2 bằng phương pháp điện phân dung dịch NaOH với điện cực trơ, cường độ dòng điện 0,67A trong thời gian 40 giờ. Dung dịch thu được sau điện phân có khối lượng 100 gam và nồng độ NaOH là 6%. Tính nồng độ dung dịch NaOH trước điện phân (giả thiết lượng nước bay hơi không đáng kể).

18. Hoà tan 13,68 gam muối MSO_4 vào nước được dung dịch X. Điện phân X (với điện cực trơ, cường độ dòng điện không đổi) trong thời gian t giây, được y gam kim loại M duy nhất ở catot và 0,035 mol khí ở anot. Còn nếu thời gian điện phân là 2t giây thì tổng số mol khí thu được ở cả hai điện cực là 0,1245 mol. Tính giá trị của y.

19. Điện phân (với điện cực trơ) 200ml dung dịch $CuSO_4$ nồng độ a mol/l, sau một thời gian thu được dung dịch Y vẫn còn màu xanh, có khối lượng giảm 8 gam so với dung dịch ban đầu. Cho 16,8 gam bột sắt vào Y, sau khi các phản ứng xảy ra hoàn toàn, thu được 12,4 gam kim loại. Tính giá trị của a.

20. Điện phân 200ml dung dịch $CuSO_4$ 0,50M và Na_2SO_4 0,10M (điện cực trơ, hiệu suất điện phân 100%) với cường độ 10A trong 35 phút 23 giây. Dung dịch sau điện phân có khả năng hoà tan m gam Fe_3O_4. Tính giá trị lớn nhất của m.

D. HƯỚNG DẪN GIẢI

1. Điện phân là dùng năng lượng điện để thực hiện phản ứng oxi hoá - khử trên catot và anot.

- Tại anot (cực âm) xảy ra sự khử (nhận electron)
- Tại catot (cực dương) xảy ra sự oxi hoá (cho electron)

Khác với phản ứng oxi hoá - khử thông thường, phản ứng điện phân xảy ra do tác dụng của điện năng và các chất trong môi trường điện phân không trực tiếp cho electron mà phải truyền qua dây dẫn.

2. Điện phân nóng chảy và điện phân dung dịch KCl

a) *Giống nhau:* - Đều nhờ năng lượng điện để thực hiện đồng thời quá trình khử trên catot và quá trình oxi hoá trên anot.

- Ở anot đều là sự oxi hoá Cl^- thành Cl_2

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$$

b) *Khác nhau:* Điện phân dung dịch có H_2O trực tiếp tham gia điện phân. Trên bề mặt catot, K^+ không bị điện phân mà:

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

Điện phân nóng chảy không có sự tham gia của H_2O, trên catot, K^+ bị điện phân.

$$K^+ + e \rightarrow K$$

Phương trình điện phân:

$$2KCl \xrightarrow{\text{điện phân nóng chảy}} 2K + Cl_2$$

$$2KCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{điện phân dung dịch}} 2KOH + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$$

3. Anot hoạt động (làm từ các kim loại Zn, Fe, Ni, Cr, Cu, ...) nhờ tác dụng của điện năng dễ dàng bị oxi hoá hơn các anion có trong dung dịch.

$$M_{anot} \rightarrow M^{n+} + ne$$

- Điện phân dung dịch $CuSO_4$ với điện cực grafit (trơ) thì:

$$CuSO_4 + H_2O \xrightarrow{\text{điện phân dung dịch}} Cu + \frac{1}{2}O_2\uparrow + H_2SO_4$$

- Điện phân dung dịch $CuSO_4$ với anot Ni (hoạt động) thì:

$$CuSO_4 + Ni_{anot} \rightarrow Cu + NiSO_4$$

4. Ta có: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

$$CuSO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

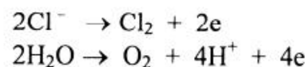
Catot (-): H_2O , Cu^{2+}, Na^+. Thứ tự điện phân $Cu^{2+} > H_2O$, Na^+ không bị điện phân.

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$$

Nếu Cu^{2+} hết thì:

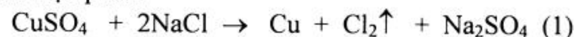
$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

Anot (+) trơ: Cl^-, H_2O, SO_4^{2-}. Thứ tự điện phân $Cl^- > H_2O$; SO_4^{2-} không bị điện phân.



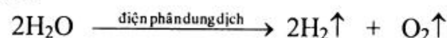
$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$$
$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$$

Phương trình điện phân:



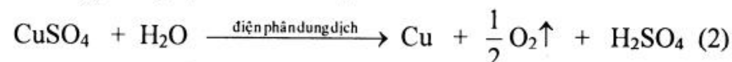
$$CuSO_4 + 2NaCl \rightarrow Cu + Cl_2\uparrow + Na_2SO_4 \quad (1)$$

• b = 2a: Sau (1) dung dịch chỉ còn Na_2SO_4, nếu tiếp tục điện phân tiếp thì chỉ có H_2O bị điện phân.



$$2H_2O \xrightarrow{\text{điện phân dung dịch}} 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$$

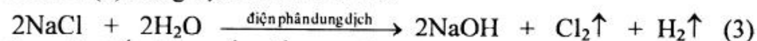
• b < 2a: Sau (1) dung dịch còn $CuSO_4$ nên



$$CuSO_4 + H_2O \xrightarrow{\text{điện phân dung dịch}} Cu + \frac{1}{2}O_2\uparrow + H_2SO_4 \quad (2)$$

Phản ứng (2) vừa xong, tiếp tục điện phân thì H_2O sẽ bị điện phân ở cả hai điện cực.

• b > 2a: Sau (1) dung dịch còn NaCl nên



$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{điện phân dung dịch}} 2NaOH + Cl_2\uparrow + H_2\uparrow \quad (3)$$

Phản ứng vừa kết thúc, nếu tiếp tục điện phân thì H_2O bị điện phân ở cả hai điện cực.

5. Hiệu điện thế tối thiểu ở trên từng điện cực để có thể bắt đầu phản ứng điện phân gọi là thế phóng điện của ion.

Về mặt lí thuyết, thế phóng điện của ion bằng thế cân bằng của ion đó trên từng điện cực.

Tuy nhiên, trong thực tế do có hiện tượng quá thế nên thế phóng điện ion được tính theo công thức:

Catot: $\varepsilon'_k = \varepsilon_k + \eta_k$

Anot: $\varepsilon_a = \varepsilon_a + \eta_a$

Trong đó: ε_k, ε_a lần lượt là thế cân bằng của cation và anion

η_k, η_a quá thế trên catot và anot

6. Hiệu số giữa thế phân giải và suất điện động của pin tạo bởi các chất thoát ra trên các điện cực gọi là quá thế.

Quá thế của hiđro và oxi phụ thuộc vào các yếu tố:

- Mật độ dòng ($A.cm^2$)
- Bản chất của chất làm điện cực.
- Trạng thái bề mặt điện cực.
- Thành phần dung dịch.
- Nhiệt độ xảy ra phản ứng.

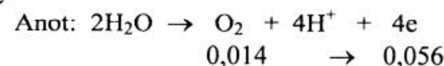
7. a) Đặt số mol của $XSO_4.5H_2O$ là a mol

Khi điện phân dung dịch $XSO_4.5H_2O$.

Ở anot: Sau thời gian t có 0,007 mol khí ⇒ Sau 2t giây có 0,014 mol khí < 0,024 mol. Do đó, phải có khí H_2 thoát ra từ catot:

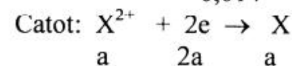
$$n_{H_2} = 0,024 - 0,014 = 0,01 \text{ mol}$$

Vậy:



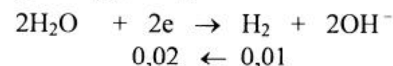
Anot: $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$

0,014 → 0,056



Catot: $X^{2+} + 2e \rightarrow X$

a 2a a



$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$

0,02 ← 0,01

Do số mol e nhận = Số mol e nhường nên ta có:

$\Rightarrow 0,056 = 2a + 0,02 \Rightarrow a = 0,018$

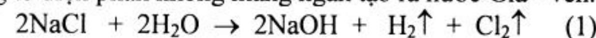
$\Rightarrow M_X = \frac{4,5}{0,018} - 186 = 64$ (Cu)

Tinh thể đó là $CuSO_4.5H_2O$.

b) Thời gian điện phân:

$$t = \frac{n_A nF}{I} = \frac{0,007.4.96500}{1,93} = 1400 \text{ giây}$$

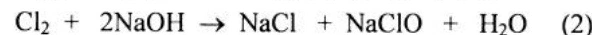
8. a) Vì điện phân dung dịch NaCl chỉ thu được một chất khí ở điện cực nên chứng tỏ điện phân không màng ngăn tạo ra nước Gia - ven.



$2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow \quad (1)$



2a → 2a → a → a

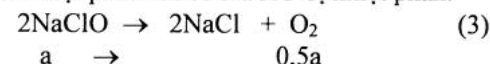


$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O \quad (2)$



a → 2a → a → a

Gọi 2a là số mol của NaCl bị điện phân. Sau phản ứng (1), (2) cô cạn thu được NaCl và NaClO. Nhiệt phân chỉ có NaClO bị nhiệt phân.



$2NaClO \rightarrow 2NaCl + O_2 \quad (3)$

a → 0,5a

Khối lượng chất rắn giảm $= m_{O_2} = 32.0,5a = 8 \Rightarrow a = 0,5$ mol

Khối lượng chất rắn thu được sau phản ứng (3) là khối lượng NaCl và đây cũng chính là khối lượng NaCl ban đầu.

$\Rightarrow m_{NaCl}$ ban đầu = 125 - 8 = 117 gam $\Rightarrow n_{NaCl}$ ban đầu $= \frac{117}{58,5} = 2$ mol

$\Rightarrow n_{NaCl}$ ban đầu $= \frac{117}{58,5} = 2$ mol; n_{NaCl} bị điện phân = 2a = 1 mol

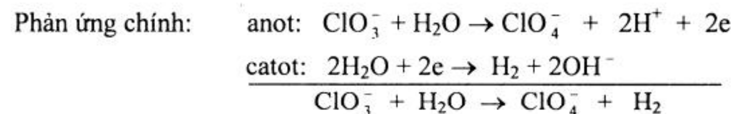
b) $m_{dd\ NaCl}$ ban đầu = 1000.1,2 = 1200 gam

$C\%_{NaCl} = \frac{117}{1200}.100\% = 9,75\%$; $C_{M\ NaCl} = \frac{2}{1} = 2M$

c) m_{dd} sau điện phân $= m_{dd\ NaCl} - m_{H_2} = 1200 - 1 = 1199$ gam

9.

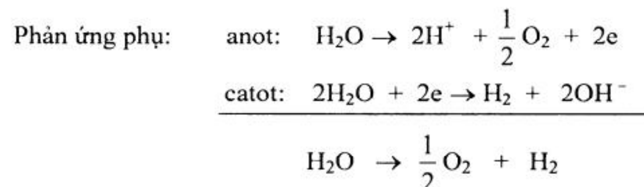
a) Kí hiệu của tế bào điện phân: Pt | $KClO_3$ (dd) | Pt



Phản ứng chính: anot: $ClO_3^- + H_2O \rightarrow ClO_4^- + 2H^+ + 2e$

catot: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$

$$ClO_3^- + H_2O \rightarrow ClO_4^- + H_2$$



Phản ứng phụ: anot: $H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e$

catot: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$

$$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2$$

b) $M_{KClO_4} = 39,098 + 35,453 + 64,000 = 138,551$ gam/mol

$$n_{KClO_4} = \frac{332,52}{138,551} = 2,4 \text{ mol}$$

$$q = \frac{100}{60} n_{KClO_4} nF = \frac{100}{60}.2,4.2.96500 = 772000C$$

Khí ở catot là hiđro:

$$n_{H_2} = \frac{q}{2F} = \frac{772000}{2.96500} = 4\,mol \Rightarrow V_{H_2} = \frac{nRT}{P} = \frac{4.0,082.298}{1} = 97,744\,lít$$

Khí ở anot là oxi: n_F tạo ra O_2 = 772000.0,4 = 308800 mol

$$n_{O_2} = \frac{308800}{4.96500} = 0,8\,mol \Rightarrow V_{O_2} = \frac{0,8.0,082.298}{1} = 19,5488\,lít$$

10. a)

α) Theo định nghĩa: $pH = -lg[H^+]$

Từ pH = 2 ⇒ $C_{H^+} = 10^{-2}$ M. Vậy dung dịch có nồng độ axit lớn để tránh sự thuỷ phân muối: $CuSO_4 + 2H_2O \rightleftarrows Cu(OH)_2\downarrow + H_2SO_4$

β) $CuSO_4.5H_2O$ ứng với 0,02 mol là 5 gam (0,02.250)

H_2SO_4 để đảm bảo 2 lít $CuSO_4$ có pH = 2 là ≈ 0,55 ml H_2SO_4 98% (d = 1,84).

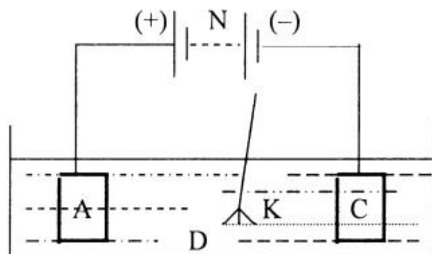
Cách pha: + Lấy bình có vạch chuẩn 2 lít, cho vào đó 1 lít H_2O cất.

+ Thêm vào bình 55ml H_2SO_4 98% (d = 1,84) và lắc đều.

+ Thêm tiếp 0,5 gam $CuSO_4.5H_2O$ và lắc cho tan hết.

+ Thêm tiếp nước cất cho đến vạch 2 lít và lắc đều.

b) α) Cách lắp thiết bị như sau:



A: anot (bản Cu).

C: catot (vật cần mạ).

K: khuấy.

N: nguồn điện.

D: dung dịch vừa pha chế.

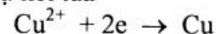
Dưới tác dụng của dòng điện xảy ra các phản ứng.

Anot: có sự hòa tan



$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$$

Catot: có sự kết tủa



$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$$

β) Thể tích lớp mạ V = s.l = 10.0,017 = 0,17 cm^3

⇒ Khối lượng Cu cần: m = 8,89.0,17 = 1,5113 gam

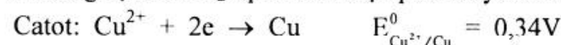
Thời gian mạ:

Theo lí thuyết = $\frac{2mF}{AI} = \frac{2.1,5113.96500}{64.0,5} = 9115,028$ giây

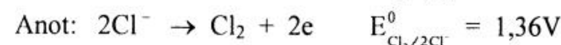
Với hiệu suất = 80% thì $t = \frac{9115,028}{0,8}$ = 11393,785 giây hay 3 giờ 9 phút 53,785 giây.

11.

• Đối với dung dịch $CuCl_2$: quá trình điện phân xảy ra như sau:



Catot: $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34V$



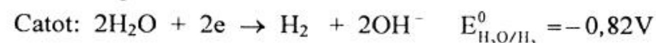
Anot: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$ $E^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1,36V$

Phương trình điện phân: $2Cl^- + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Cl_2$

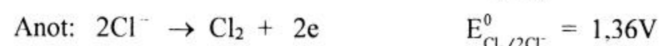
Do đó, thế tối thiểu cần đặt vào hai điện cực để điện phân dung dịch $CuCl_2$ là

$$U = E_a - E_c = 1,36 - 0,34 = 1,02V$$

• Đối với dung dịch NaCl:



Catot: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ $E^0_{H_2O/H_2} = -0,82V$



Anot: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$ $E^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1,36V$

Phương trình điện phân: $2Cl^- + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^- + Cl_2$

Do đó, thế tối thiểu cần đặt vào hai điện cực để điện phân dung dịch NaCl là

$$U = E_a - E_c + E_{H_2} = 1,36 - (-0,82) + 0,35 = 2,53V$$

• Đối với dung dịch HCl:



Catot: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ $E^0_{2H^+/H_2} = 0,00$ V



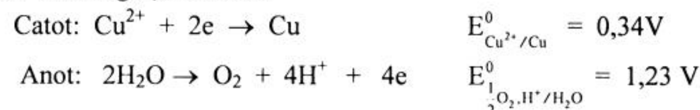
Anot: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$ $E^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1,36V$

Phương trình điện phân: $2Cl^- + 2H^+ \rightarrow H_2 + Cl_2$

Do đó, thế tối thiểu cần đặt vào hai điện cực để điện phân dung dịch NaCl là

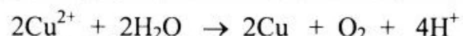
$$U = E_a - E_c + E_{H_2} = 1{,}36 - (0{,}00) + 0{,}35 = 1{,}71V$$

• Đối với dung dịch $CuSO_4$:



Catot: $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ $\qquad E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34V$

Anot: $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$ $\qquad E^0_{\frac{1}{2}O_2,H^+/H_2O} = 1{,}23\ V$

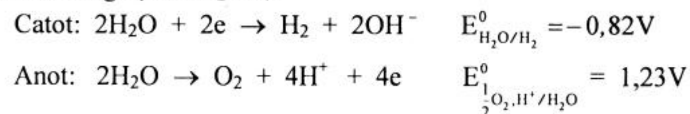


$$2Cu^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2Cu + O_2 + 4H^+$$

Do đó, thế tối thiểu cần đặt vào hai điện cực để điện phân dung dịch NaCl là:

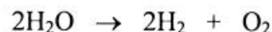
$$U = E_a - E_c + E_{O_2} = 1{,}23 - (0{,}34) + 0{,}5 = 1{,}39V$$

• Đối với dung dịch Na_2SO_4:



Catot: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ $\qquad E^0_{H_2O/H_2} = -0{,}82V$

Anot: $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$ $\qquad E^0_{\frac{1}{2}O_2,H^+/H_2O} = 1{,}23V$



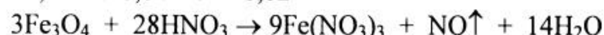
$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$$

Do đó, thế tối thiểu cần đặt vào hai điện cực để điện phân dung dịch NaCl là

$$U = E_a - E_c + E_{O_2} + E_{H_2} = 1{,}23 - (-0{,}82) + 0{,}5 + 0{,}35 = 2{,}9V$$

12. $CuO + 2HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2O$

$0{,}02 \rightarrow 0{,}04 \rightarrow 0{,}02$



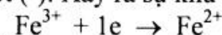
$3Fe_3O_4 + 28HNO_3 \rightarrow 9Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 14H_2O$

$0{,}03 \leftarrow 0{,}28 \leftarrow 0{,}09 \leftarrow 0{,}01$

$$\Rightarrow n_{CuO} = n_{Cu(NO_3)_2} = \frac{8{,}56 - 232.0{,}03}{80} = 0{,}02\,mol;\ n_{HNO_3}\text{ còn} = 0{,}4 - 0{,}32 = 0{,}08\ mol$$

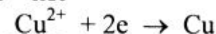
Dung dịch Y chứa: Fe^{3+}, Cu^{2+}, H^+ và NO_3^-

Ở catot (-): Xảy ra sự khử



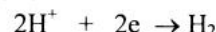
$Fe^{3+} + 1e \rightarrow Fe^{2+}$

Nếu Fe^{3+} hết



$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$

Nếu Cu^{2+} hết thì H^+ (bao gồm lượng ban đầu và lượng sinh ra ở anot) tham gia điện phân trước Fe^{2+}.



$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

Ở anot (+): Xảy ra sự oxi hoá

$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$

Σn_e (catot phóng ra) = Σn_e (anot nhận vào)

$$= \frac{It}{F} = \frac{5.(3600 + 20.60 + 25)}{96500} = 0{,}25\,mol$$

Dễ thấy: $1.n_{Fe^{3+}} + 2n_{Cu^{2+}} = 0{,}13\,mol < 0{,}25\,mol$

$\Rightarrow Fe^{3+}$, Cu^{2+} bị điện phân hết

Khối lượng catot tăng lên là khối lượng Cu bám vào

$$m_{catot}\text{ tăng} = m_{Cu} = 64.0{,}02 = 1{,}28\text{ gam}$$

Số mol O_2 sinh ra ở anot là

$$n_{O_2} = \frac{1}{4}\Sigma n_e\left(\text{anot nhận vào}\right) = \frac{0{,}25}{4} = 0{,}0625\,mol$$

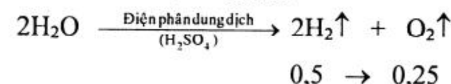
Số mol H_2 thoát ra ở catot là

$$n_{H_2} = \frac{\Sigma n_e\left(\text{catot phóng ra}\right) - n_{Fe^{3+}} - 2n_{Cu^{2+}}}{2} = \frac{0{,}25 - 0{,}13}{2} = 0{,}06\,mol$$

$$\Rightarrow \Sigma V_{khí} = (0{,}06 + 0{,}0625).22{,}4 = 2{,}744\text{ lít}$$

13. Ta có: $m_{H_2SO_4} = \dfrac{100.20}{100} = 20\,gam$

$$n_e(\text{catot}) = n_e(\text{anot}) = \frac{It}{F} = \frac{10.9650}{96500} = 1\,mol \Rightarrow n_{H_2} = \frac{n_e(\text{catot})}{2} = 0{,}5\,mol$$



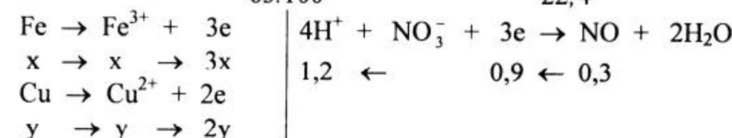
$$2H_2O \xrightarrow[(H_2SO_4)]{\text{Điện phân dung dịch}} 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$$

$0{,}5 \rightarrow 0{,}25$

$$\Rightarrow m_{\text{dung dịch trước điện phân}} = 100 + 2.0{,}5 + 32.0{,}25 = 109\text{ gam}$$

$$\Rightarrow C\%_{H_2SO_4} = \frac{20.100\%}{109} = 18{,}35\%$$

14. a) Ta có: n_{HNO_3} ban đầu $= \dfrac{240.31{,}5}{63.100} = 1{,}2\,mol$; $n_{NO} = \dfrac{6{,}72}{22{,}4} = 0{,}3\,mol$



$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$

$x \rightarrow x \rightarrow 3x$

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$

$y \rightarrow y \rightarrow 2y$

$4H^+ + NO_3^- + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$

$1{,}2 \leftarrow 0{,}9 \leftarrow 0{,}3$

$\Rightarrow 3x + 2y = 0{,}9$ (1)

Mặt khác:

$56x + 64y = 24{,}8$ (2)

Giải hệ (1), (2) ta được:

$$\begin{cases} x = 0{,}1\,mol \\ y = 0{,}3\,mol \end{cases}$$

Phần trăm khối lượng của mỗi chất trong X là

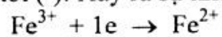
$$\%Fe = \frac{56.0{,}1.100\%}{24{,}8} = 22{,}58\%$$

$$\%Cu = 100\% - 22{,}58\% = 77{,}42\%$$

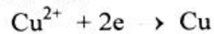
b) n_{HNO_3} phản ứng $= 4n_{NO} = 1{,}2$ mol $\Rightarrow H^+$ hết

Dung dịch Y chứa Fe^{3+}, Cu^{2+} và NO_3^-

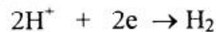
Ở catot (-): Xảy ra sự khử


$Fe^{3+} + 1e \rightarrow Fe^{2+}$

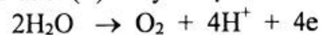
Nếu Fe^{3+} hết


$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$

Nếu Cu^{2+} hết thì H^+ sinh ra ở anot sẽ di chuyển sang catot và tham gia điện phân trước Fe^{2+}


$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

Ở anot (+): Xảy ra sự oxi hoá


$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$

Σn_e (catot phóng ra) = Σn_e (anot nhận vào) $= \dfrac{It}{F} = \dfrac{10.(2.3600+8.60+40)}{96500} = 0,8$ mol

Dễ thấy: $1.n_{Fe^{3+}} + 2n_{Cu^{2+}} = 0,7\,mol < 0,8\,mol$

$\Rightarrow Fe^{3+}, Cu^{2+}$ bị điện phân hết

Khối lượng catot tăng lên là khối lượng Cu bám vào

m_{catot} tăng $= m_{Cu} = 64.0,3 = 19,2$ gam

Số mol O_2 sinh ra ở anot là

$$n_{O_2} = \frac{1}{4}\Sigma n_e(\text{anot nhận vào}) = \frac{0,8}{4} = 0,2\,mol$$

$\Rightarrow V_{O_2} = 0,2.22,4 = 4,48$ lít

Số mol H_2 thoát ra ở catot là

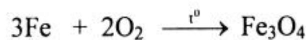
$$n_{H_2} = \frac{\Sigma n_e(\text{catot phóng ra}) - n_{Fe^{3+}} - 2n_{Cu^{2+}}}{2} = \frac{0,8-0,7}{2} = 0,05\,mol$$

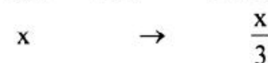
$\Rightarrow V_{H_2} = 0,05.22,4 = 1,12$ lít

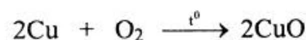
15. Gọi x, y lần lượt là số mol Fe và Cu chứa trong hỗn hợp X. Ta có:

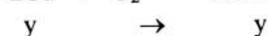
$56x + 64y = 14,8$ (1)

• X + O_2:


$3Fe + 2O_2 \xrightarrow{t^o} Fe_3O_4$


$x \rightarrow \frac{x}{3}$

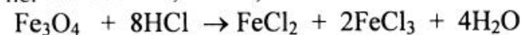

$2Cu + O_2 \xrightarrow{t^o} 2CuO$


$y \rightarrow y$

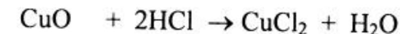
$\Rightarrow m_{oxit} = 232.\dfrac{x}{3} + 80y = 19,6$ (2)

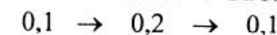
Giải hệ (1), (2) ta được: $\begin{cases} x = 0,15\,mol \\ y = 0,1\,mol \end{cases}$

• Y + HCl: n_{HCl} ban đầu = 0,8.1 = 0,8 mol


$Fe_3O_4 + 8HCl \rightarrow FeCl_2 + 2FeCl_3 + 4H_2O$


$0,05 \rightarrow 0,4 \rightarrow 0,05 \rightarrow 0,1$

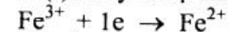

$CuO + 2HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2O$


$0,1 \rightarrow 0,2 \rightarrow 0,1$

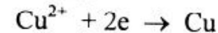
$\Rightarrow n_{HCl}$ còn = 0,8 – 0,4 – 0,2 = 0,2 mol

Dung dịch A chứa: 0,05 mol Fe^{2+}; 0,1 mol Fe^{3+}; 0,1 mol Cu^{2+}; 0,2 mol H^+ và Cl^-.

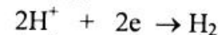
Ở catot (-): Xảy ra sự khử


$Fe^{3+} + 1e \rightarrow Fe^{2+}$

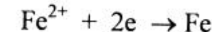
Nếu Fe^{3+} hết


$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$

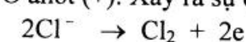
Nếu Cu^{2+} hết


$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

Nếu H^+ hết


$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$

Ở anot (+): Xảy ra sự oxi hoá


$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$

Σn_e (catot phóng ra) = Σn_e (anot nhận vào) $= \dfrac{It}{F} = \dfrac{5.(3.3600+13.60)}{96500}$

$= 0,6$ mol

Dễ thấy:

$1.n_{Fe^{3+}} + 2n_{Cu^{2+}} + 1.n_{H^+} = 0,5\,mol < 0,6\,mol$

$\Rightarrow Fe^{3+}, Cu^{2+}, H^+$ bị điện phân hết

$\Rightarrow n_{H_2} = \dfrac{1}{2}n_{H^+} = 0,1\,mol$

Số mol Fe^{2+} bị điện phân là

$n_{Fe^{2+}} = \dfrac{0,6-0,5}{2} = 0,05\,mol \Rightarrow n_{Fe} = 0,05$ mol

Số mol Cl_2 sinh ra ở anot là

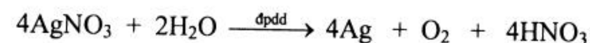
$$n_{Cl_2} = \frac{1}{2}\Sigma n_e(\text{anot nhận vào}) = \frac{0,6}{2} = 0,3\,mol$$

Khối lượng dung dịch thu được sau điện phân giảm so với trước điện phân là

$\Delta m\downarrow = m_{Cu} + m_{Fe} + m_{H_2} + m_{Cl_2} = 64.0,1 + 56.0,05 + 2.0,1 + 71.0,3$

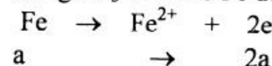
$= 30,7$ gam

16.


$4AgNO_3 + 2H_2O \xrightarrow{đpdd} 4Ag + O_2 + 4HNO_3$

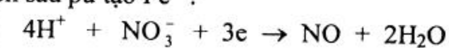

$x \rightarrow x \rightarrow x$

Sau phản ứng có hỗn hợp kim loại là Ag và Fe dư. Vậy dung dịch Y gồm HNO_3 và $AgNO_3$ còn. Do Fe dư nên sau pứ tạo Fe^{2+}.

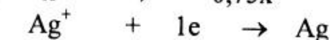


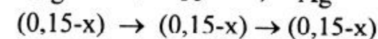
$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$

$a \rightarrow 2a$


$4H^+ + NO_3^- + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$


$x \rightarrow 0,75x$


$Ag^+ + 1e \rightarrow Ag$


$(0,15-x) \rightarrow (0,15-x) \rightarrow (0,15-x)$

$\Rightarrow 2a = 0,75x + 0,15 - x \Rightarrow 2a + 0,25x = 0,15$ (1)

Mặt khác: n_{Fe} còn = (0,225 - a) ; n_{Ag} = (0,15 - x)

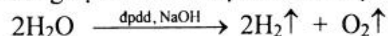
$\Rightarrow m_{kl} = 56(0,225-a) + 108(0,15-x) = 14,5$ (2)

Giải hệ (1), (2) ⇒ a = 0,0625 mol ; x = 0,1 mol

Từ biểu thức Farađay:

$$n_{Ag} = \frac{It}{F} \Rightarrow t = \frac{n_{Ag}.F}{I} = \frac{0,1.26,8}{2,68} = 1 \text{ giờ}$$

17. Điện phân dung dịch NaOH thực chất là điện phân nước.



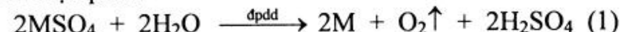
$$2H_2O \xrightarrow{đpdd,\ NaOH} 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$$

$$\Rightarrow n_{O_2} = \frac{It}{nF} = \frac{0,67.40}{4.26,8} = 0,25\,mol \Rightarrow n_{H_2O} \text{ điện phân} = 0,5 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m_{NaOH} = \frac{6.100}{100} = 6 \text{ gam}$$

Nồng độ dung dịch NaOH trước điện phân là $\frac{6.100\%}{100+9} = 5,5\%$

18. Phương trình điện phân:

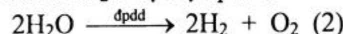


$$2MSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{đpdd} 2M + O_2\uparrow + 2H_2SO_4 \quad (1)$$

Nếu thời gian điện phân t giây:

$$\Rightarrow n_M = 2n_{O_2} = 0,07\,(mol) \Rightarrow y = 0,07M$$

Nếu thời gian điện phân là 2t giây thì theo giả thiết MSO_4 hết, H_2SO_4 bị điện phân mà thực chất là H_2O bị điện phân.



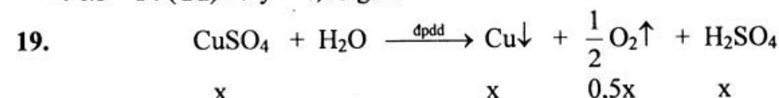
$$2H_2O \xrightarrow{đpdd} 2H_2 + O_2 \quad (2)$$

(1), (2) $\Rightarrow n_{H_2} = 0,1245 - 2.0,035 = 0,0545\ (mol) \Rightarrow n_{O_2}(2) = 0,02725\,(mol)$

$$\Rightarrow n_{O_2}(1) = 0,07 - 0,02725 = 0,04275\,(mol) \Rightarrow n_{MSO_4} = \frac{13,68}{M+96} = 0,0855$$

$\Rightarrow$ M = 64 (Cu) $\Rightarrow$ y = 4,48 gam

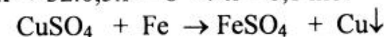
19.



$$CuSO_4 + H_2O \xrightarrow{đpdd} Cu\downarrow + \frac{1}{2}O_2\uparrow + H_2SO_4$$

x → x → 0,5x → x

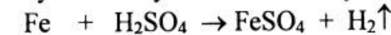
$\Rightarrow \Delta m\downarrow = 64x + 32.0,5x = 8 \Rightarrow x = 0,1$ mol



$$CuSO_4 + Fe \rightarrow FeSO_4 + Cu\downarrow$$



y y y



$$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$$



z ← z

$\Rightarrow \Delta m\downarrow = 56(y + z) - 64y = 16,8 - 12,4 \Rightarrow 56z - 8y = 4,4$ (*)

Xét 2 trường hợp sau:

- *Trường hợp 1:* H_2SO_4 còn, Fe hết

$\Rightarrow$ z = (0,3 - y) mol kết hợp (*) $\Rightarrow$ y = 0,19375 mol

$\Rightarrow$ z = 0,10625 mol > 0,1 mol = $n_{H_2SO_4}$ ban đầu (loại)

- *Trường hợp 2:* H_2SO_4 hết, Fe còn

$\Rightarrow$ z = x = 0,1 mol kết hợp (*) $\Rightarrow$ y = 0,15 mol

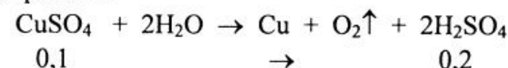
$\Rightarrow \sum n_{CuSO_4} = x + y = 0,1 + 0,15 = 0,25$ mol

$$\Rightarrow a = \frac{0,25}{0,2} = 1,25\,mol/l$$

20. Tổng số mol electron mà anot nhận vào hay catot phóng ra là

$$\frac{It}{F} = \frac{10.2123}{96500} = 0,22\,(mol) > 2n_{Cu^{2+}} = 0,2\,(mol)$$

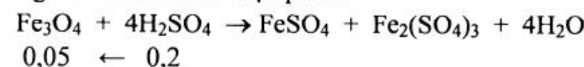
$\Rightarrow Cu^{2+}$ bị điện phân hết



$$CuSO_4 + 2H_2O \rightarrow Cu + O_2\uparrow + 2H_2SO_4$$

0,1 → 0,2

Sau đó H_2SO_4 bị điện phân nhưng thực chất là H_2O bị điện phân nên số mol H_2SO_4 không đổi khi kết thúc điện phân.



$$Fe_3O_4 + 4H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O$$

0,05 ← 0,2

$\Rightarrow$ m = 232.0,05 = 11,6 (gam)

Chuyên đề 5. NHÓM NITƠ

A. LÍ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

I. KHÁI QUÁT VỀ NHÓM NITƠ

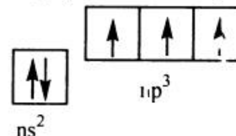
1. Vị trí nhóm nitơ trong bảng tuần hoàn

Nhóm nitơ gồm các nguyên tố: nitơ (N), photpho (P), asen (As), atimon (Sb) và bitmut (Bi). Chúng đều thuộc các nguyên tố p.

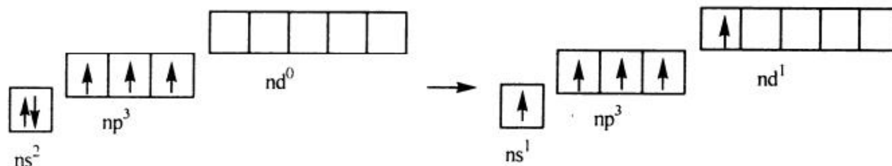
2. Tính chất chung của các nguyên tố nhóm nitơ

a) Cấu hình electron nguyên tử

Lớp ngoài cùng của nguyên tử là ns^2np^3 (có 5 electron).



- Ở trạng thái cơ bản, nguyên tử của các nguyên tố nhóm nitơ có 3 electron độc thân, do đó trong một số hợp chất chúng có hoá trị ba.
- Đối với nguyên tử của các nguyên tố P, As, Sb và Bi ở trạng thái kích thích, một electron trong cặp electron của phân lớp ns có thể chuyển sang obitan d trống của phân lớp nd.



Như vậy, ở trạng thái kích thích nguyên tử của các nguyên tố này có 5 electron độc thân nên có thể có hoá trị năm trong các hợp chất.

b) Sự biến đổi tính chất của các đơn chất

• *Sự biến đổi tính oxi hoá - khử*

Trong các hợp chất, các nguyên tố nhóm nitơ có số oxi hoá cao nhất là +5. Ngoài ra, chúng còn có các số oxi hoá +3 và -3. Riêng nguyên tử nitơ còn có thêm các số oxi hoá +1, +2, + 4.

Do khả năng giảm và tăng số oxi hoá trong các phản ứng hoá học, nên nguyên tử các nguyên tố nhóm nitơ thể hiện tính oxi hoá và tính khử. Khả năng oxi hoá giảm dần từ nitơ đến bitmut, phù hợp với chiều giảm độ âm điện của nguyên tử các nguyên tố trong nhóm.

• *Tính kim loại - phi kim*

Đi từ nitơ đến bitmut, tính phi kim của các nguyên tố giảm dần, đồng thời tính kim loại tăng dần. Nitơ, photpho là các phi kim. Asen thể hiện tính phi kim trội hơn tính kim loại. Antimon thể hiện tính kim loại và tính phi kim ở mức độ gần như nhau, còn bitmut tính kim loại trội hơn tính phi kim.

c) Sự biến đổi tính chất của các hợp chất

• *Hợp chất với hiđro*

Tất cả các nguyên tố nhóm nitơ đều tạo được hợp chất khí với hiđro (hiđrua), có công thức chung là RH_3. Độ bền nhiệt của các hiđrua giảm dần từ NH_3 đến BiH_3. Dung dịch của chúng không có tính axit.

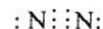
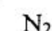
• *Oxit và hiđroxit*

Từ nitơ đến bitmut, tính axit của các oxit và hiđroxit tương ứng giảm dần đồng thời tính bazơ của chúng tăng dần. Độ bền của các hợp chất với số oxi hoá +3 tăng, còn độ bền của các hợp chất với số oxi hoá +5 nói chung giảm. Các oxit của nitơ và photpho với số oxi hoá +5 (N_2O_5, P_2O_5) là oxit axit, hiđroxit của chúng là các axit (HNO_3, H_3PO_4). Trong các oxit với số oxi hoá +3 thì As_2O_3 là oxit lưỡng tính, tính axit trội hơn tính bazơ; Sb_2O_3 là oxit lưỡng tính, tính bazơ trội hơn tính axit, còn Bi_2O_3 là oxit bazơ, tan dễ dàng trong dung dịch axit và hầu như không tan trong dung dịch kiềm.

II. NITƠ

1. Cấu tạo phân tử

Nguyên tử nitơ có cấu hình electron: $1s^22s^22p^3$, phân lớp ngoài cùng có 3 electron độc thân. Hai nguyên tử nitơ liên kết với nhau bằng ba liên kết cộng hóa trị không có cực, tạo thành phân tử N_2.

Công thức electron	Công thức cấu tạo	Công thức phân tử
 :N⋮⋮N:	 :N≡N:	 N_2

Nguyên tố nitơ trong tự nhiên là hỗn hợp hai đồng vị $^{14}_{7}N$ (99,63%) và $^{15}_{7}N$ (0,37%).

2. Tính chất vật lí

Ở điều kiện thường, nitơ là chất khí không màu, không mùi, không vị, hơi nhẹ hơn không khí, hóa lỏng ở - 196^{0}C, hóa rắn ở - 210^{0}C, rất ít tan trong nước, (ở nhiệt độ thường, 1 lít nước hòa tan được 0,015 lít khí nitơ). Nitơ không duy trì sự cháy và sự hô hấp.

3. Tính chất hóa học

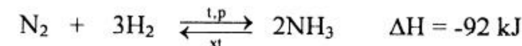
• Vì có liên kết ba với năng lượng liên kết lớn ($E_{N\equiv N}$ = 946 kJ/mol) nên phân tử nitơ rất bền, chỉ ở nhiệt độ cao mới phân li thành nguyên tử. Do vậy, ở nhiệt độ thường, nitơ khá trơ về mặt hóa học, nhưng ở nhiệt độ cao, nitơ trở nên hoạt động hơn và có thể tác dụng với nhiều chất.

• Tuỳ thuộc vào bản chất phản ứng mà nitơ thể hiện tính oxi hoá hay tính khử. Tuy nhiên, tính oxi hoá vẫn trội hơn tính khử.

a) Tính oxi hóa

• Tác dụng với hiđro

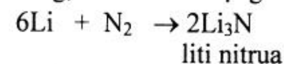
Ở nhiệt độ cao (trên 400^{0}C), áp suất cao và có chất xúc tác, nitơ tác dụng trực tiếp với hiđro tạo ra khí amoniac.



$$N_2 + 3H_2 \underset{xt}{\overset{t,p}{\rightleftarrows}} 2NH_3 \qquad \Delta H = -92\ kJ$$

• Tác dụng với kim loại

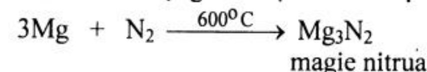
Ở nhiệt độ thường, nitơ chỉ tác dụng với liti



$$6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N$$

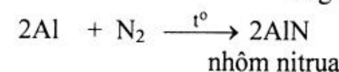
liti nitrua

Ở nhiệt độ cao, nitơ tác dụng với một số kim loại như Ca, Mg, Al, ...



$$3Mg + N_2 \xrightarrow{600^0C} Mg_3N_2$$

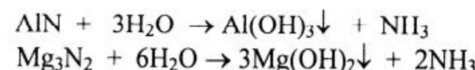
magie nitrua



$$2Al + N_2 \xrightarrow{t^o} 2AlN$$

nhôm nitrua

Các nitrua kim loại là những tinh thể ion, bị thủy phân hoàn toàn giải phóng NH_3.

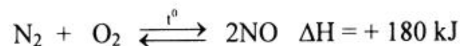


$$AlN + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + NH_3$$

$$Mg_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_3$$

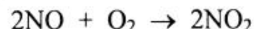
b) Tính khử

Ở nhiệt độ cao khoảng 3000^{0}C (hoặc nhiệt độ của lò hồ quang điện), nitơ kết hợp trực tiếp với oxi tạo ra khí NO.



$$N_2 + O_2 \xrightleftharpoons{t^o} 2NO \quad \Delta H = +180\ kJ$$

Khí NO không màu kết hợp ngay với oxi trong không khí tạo ra nitơ đioxit (NO_2) màu nâu.

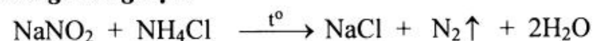


$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

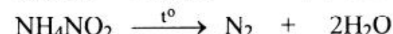
Các oxit khác của nitơ như N_2O, N_2O_3, N_2O_5 không điều chế được từ phản ứng trực tiếp giữa nitơ và oxi.

4. Điều chế

a) Trong phòng thí nghiệm



$$NaNO_2 + NH_4Cl \xrightarrow{t^o} NaCl + N_2\uparrow + 2H_2O$$



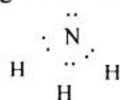
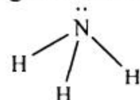
$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t^o} N_2 + 2H_2O$$

b) Trong công nghiệp

Trong công nghiệp người ta hóa lỏng không khí sau đó tách N_2 ra khỏi O_2 bằng phương pháp chưng cất phân đoạn.

III. AMONIAC

1. Cấu tạo phân tử

Công thức electron	Công thức cấu tạo	Công thức phân tử
		

Phân tử NH_3 có cấu tạo hình chóp, với nguyên tử nitơ ở đỉnh, đáy là tam giác mà đỉnh là ba nguyên tử hiđro. Ba liên kết N-H đều là liên kết có cực, các cặp electron chung đều lệch về phía nguyên tử nitơ. Do đó, NH_3 là phân tử có cực.

Góc $\widehat{HNH} = 107^0$, độ dài liên kết N - H khoảng 0,102 nm.

2. Tính chất vật lí

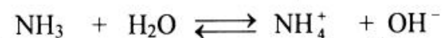
- NH_3 là chất khí không màu, mùi khai và sốc, nhẹ hơn không khí nên có thể thu NH_3 bằng phương pháp đẩy không khí.
- Khí NH_3 tan nhiều trong nước (ở 20^0C, 1 lít H_2O hòa tan 800 lít khí NH_3).
- Dung dịch NH_3 đậm đặc thường có nồng độ 25%.

3. Tính chất hóa học

a) Tính bazơ yếu

- Tác dụng với nước

Khi tan trong nước, một phần nhỏ phân tử NH_3 kết hợp với ion H^+ của nước, tạo thành ion amoni NH_4^+.



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Hằng số phân li của NH_3 trong nước ở 25^0C là

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1,8.10^{-5}$$

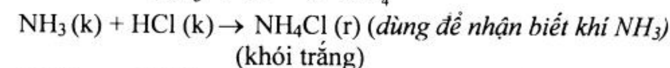
Như vậy, dung dịch NH_3 có tính bazơ yếu. Dung dịch NH_3 làm phenolphtalein từ không màu chuyển sang màu hồng, quỳ tím chuyển sang màu xanh.

- Tác dụng với axit

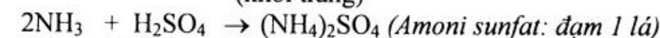
NH_3 phản ứng với axit cho muối amoni.



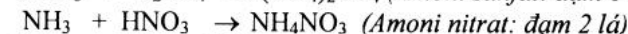
$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$$



$NH_3 (k) + HCl (k) \rightarrow NH_4Cl (r)$ *(dùng để nhận biết khí NH_3)*
(khói trắng)



$2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$ *(Amoni sunfat: đạm 1 lá)*



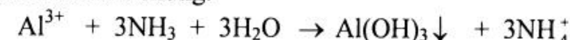
$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$ *(Amoni nitrat: đạm 2 lá)*



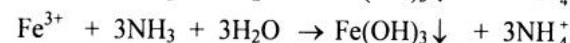
$NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow NH_4HCO_3$ *(Amoni hiđrocacbonat)*

- Tác dụng với dung dịch muối

Dung dịch NH_3 có khả năng kết tủa nhiều hiđroxit kim loại khi tác dụng với dung dịch muối của chúng.



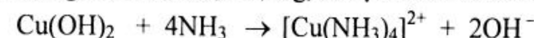
$$Al^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$



$$Fe^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$

b) Khả năng tạo phức

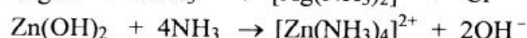
Dung dịch NH_3 có khả năng hòa tan hiđroxit hay muối ít tan của một số kim loại như Ag, Cu, Zn, Co, Cd, Hg, Ni tạo thành các dung dịch phức chất:



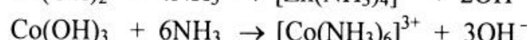
$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$



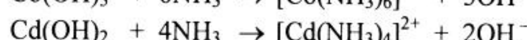
$$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$



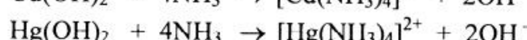
$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$



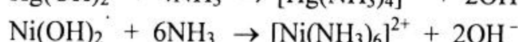
$$Co(OH)_3 + 6NH_3 \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{3+} + 3OH^-$$



$$Cd(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$



$$Hg(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Hg(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$



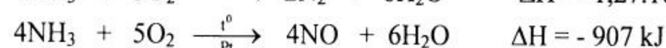
$$Ni(OH)_2 + 6NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^-$$

Sự hình thành các ion phức trên là do trong phân tử NH_3, nitơ còn một cặp electron không liên kết nên nó dễ tạo liên kết cho - nhận với obitan trống của ion kim loại.

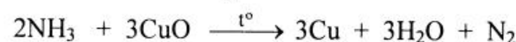
c) Tính khử



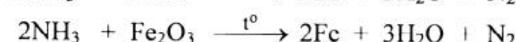
$$4NH_3 + 3O_2 \xrightarrow{t^o} 2N_2 + 6H_2O \quad \Delta H = -1,27.10^3\ kJ$$



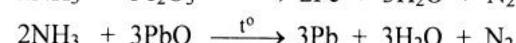
$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow[Pt]{t^o} 4NO + 6H_2O \quad \Delta H = -907\ kJ$$



$$2NH_3 + 3CuO \xrightarrow{t^o} 3Cu + 3H_2O + N_2$$

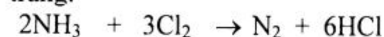


$$2NH_3 + Fe_2O_3 \xrightarrow{t^o} 2Fe + 3H_2O + N_2$$



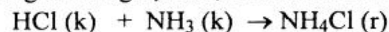
$$2NH_3 + 3PbO \xrightarrow{t^o} 3Pb + 3H_2O + N_2$$

Dẫn khí NH_3 vào bình chứa khí clo, NH_3 tự bốc cháy tạo ra ngọn lửa có "khói" trắng.



$$2NH_3 + 3Cl_2 \rightarrow N_2 + 6HCl$$

"Khói" trắng là những hạt NH_4Cl sinh ra do khí NH_3 vừa tạo thành hóa hợp với NH_3.

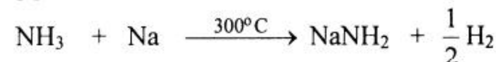


$$HCl\ (k) + NH_3\ (k) \rightarrow NH_4Cl\ (r)$$

Để loại bỏ khí clo trong phòng thí nghiệm, người ta dùng khí NH_3.

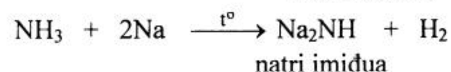
d) Phản ứng thế

- Trong phân tử NH_3 có thể thay thế 1, 2 hoặc cả 3 nguyên tử H bằng kim loại kiềm:



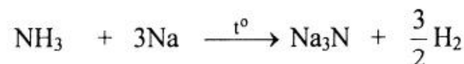
$$NH_3 + Na \xrightarrow{300^oC} NaNH_2 + \frac{1}{2}H_2$$

natri amiđua



$$NH_3 + 2Na \xrightarrow{t^o} Na_2NH + H_2$$

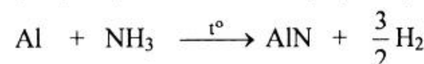
natri imiđua



$$NH_3 + 3Na \xrightarrow{t^o} Na_3N + \frac{3}{2}H_2$$

natri nitrua

- Ở nhiệt độ cao, rất nhiều kim loại tạo được muối nitrua với amoniac



$$Al + NH_3 \xrightarrow{t^o} AlN + \frac{3}{2}H_2$$

4. Điều chế

a) Trong phòng thí nghiệm

- Đun nhẹ dung dịch NH_3 đặc 25%
- Cho dung dịch kiềm tác dụng với muối amoni:



$$Ca(OH)_2 + 2NH_4Cl \xrightarrow{t^o} CaCl_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$$

- Thủy phân muối nitrua:

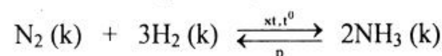


$$AlN + 3H_2O \xrightarrow{t^o} Al(OH)_3\downarrow + NH_3\uparrow$$

Để làm khô khí NH_3, người ta cho khí NH_3 có lẫn hơi nước đi qua bình đựng vôi sống (CaO).

b) Trong công nghiệp

Tổng hợp từ N_2 và H_2 theo phản ứng:



$$N_2\ (k) + 3H_2\ (k) \underset{p}{\overset{xt,t^0}{\rightleftarrows}} 2NH_3\ (k)$$

Nhiệt độ: 450 - 500^{0}C.

Áp suất: 200 - 300 atm.

Chất xúc tác: Fe được trộn thêm Al_2O_3, K_2O, ...

IV. MUỐI AMONI, NH_4^+

1. Tính chất vật lí

Muối amoni là những tinh thể ion, gồm cation amoni (NH_4^+) và anion gốc axit.

Tất cả các muối amoni đều dễ tan trong nước và khi tan điện li hoàn toàn thành các ion.

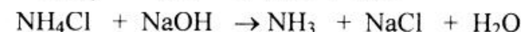
2. Tính chất hóa học

a) Tác dụng với dung dịch kiềm

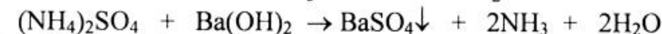
Theo thuyết Bron-Stet thì ion NH_4^+ có vai trò như một axit ($K_{NH_4^+}$ (ở 25^{0}C)=$10^{-9,24}$).



$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$$

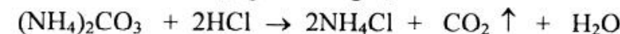


$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + NaCl + H_2O$$



$$(NH_4)_2SO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NH_3 + 2H_2O$$

Ngoài muối amoni còn tác dụng với dung dịch axit và các muối khác.



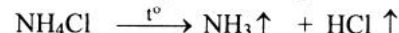
$$(NH_4)_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NH_4Cl + CO_2\uparrow + H_2O$$



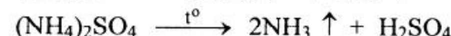
$$(NH_4)_2S + CuSO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + CuS\downarrow$$

b) Phản ứng nhiệt phân

Nếu muối amoni chứa gốc axit không có tính oxi hóa ⇒ amoniac và axit



$$NH_4Cl \xrightarrow{t^o} NH_3\uparrow + HCl\uparrow$$



$$(NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{t^o} 2NH_3\uparrow + H_2SO_4$$

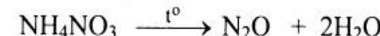


$$(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{t^o} NH_4HCO_3 + NH_3\uparrow$$

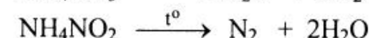


$$NH_4HCO_3 \xrightarrow{t^o} NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

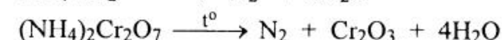
Nếu muối amoni có chứa gốc axit có tính oxi hóa: Xảy ra phản ứng oxi hóa - khử.



$$NH_4NO_3 \xrightarrow{t^o} N_2O + 2H_2O$$



$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t^o} N_2 + 2H_2O$$

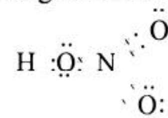


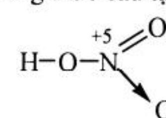
$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t^o} N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

V. AXIT NITRIC

1. Cấu tạo phân tử

Công thức electron | Công thức cấu tạo | Công thức phân tử



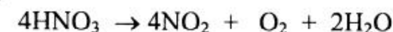




Nguyên tử N trong phân tử HNO_3 ở trạng thái lai hóa sp^2 và có số oxi hóa + 5 (số oxi hóa tối đa của N)

2. Tính chất vật lí

- Axit nitric tinh khiết là chất lỏng không màu, bốc khói mạnh trong không khí ẩm, D = 1,53 g/ml, t_s^0 = 86^{0}C.
- Axit HNO_3 tinh khiết kém bền vì trạng thái lai hóa sp^2 và số oxi hóa +5 của N không đặc trưng. Ngay ở nhiệt độ thường khi có ánh sáng bị phân hủy một phần theo phương trình:

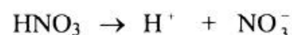


$$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + O_2 + 2H_2O$$

- NO_2 tan vào dung dịch axit làm cho dung dịch có màu vàng.
- HNO_3 tan vô hạn trong nước. Trong phòng thí nghiệm thường có loại axit đặc nồng độ 68%, D = 1,40 gam/ml.

a) Tính axit

HNO_3 là một trong những axit mạnh, trong dung dịch loãng nó phân li hoàn toàn.

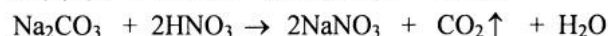


$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$

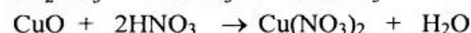
Dung dịch HNO_3 làm quỳ tím hóa đỏ, tác dụng với oxit bazơ, bazơ và muối của axit yếu hơn tạo ra muối nitrat.



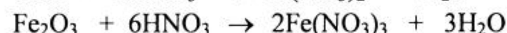
$$Fe(OH)_3 + 3HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + 3H_2O$$



$$Na_2CO_3 + 2HNO_3 \rightarrow 2NaNO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$



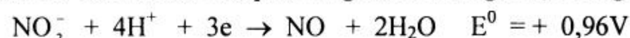
$$CuO + 2HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2O$$



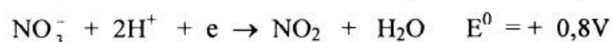
$$Fe_2O_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2Fe(NO_3)_3 + 3H_2O$$

b) Tính oxi hóa

HNO_3 là chất oxi hóa mạnh, axit càng đặc, tính oxi hóa càng mạnh. Tùy thuộc vào nồng độ của axit và bản chất của chất khử mà HNO_3 có thể bị khử đến một số sản phẩm khác nhau của nitơ (NO_2, NO, N_2O, N_2, NH_4NO_3). Các thế điện cực chuẩn E^0 đối với các nửa phản ứng sau đều có giá trị dương khá lớn.

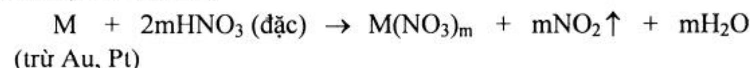


$$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O \quad E^0 = +0,96V$$



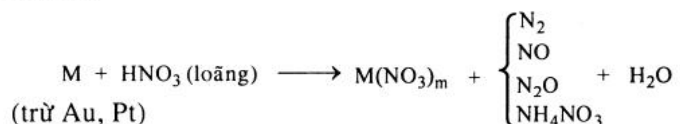
$$NO_3^- + 2H^+ + e \rightarrow NO_2 + H_2O \quad E^0 = +0,8V$$

• *Tác dụng với kim loại*



$$M + 2mHNO_3\,(đặc) \rightarrow M(NO_3)_m + mNO_2\uparrow + mH_2O$$

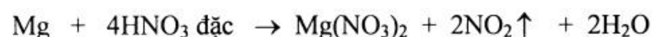
(trừ Au, Pt)



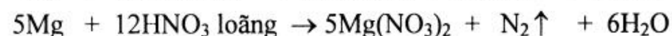
$$M + HNO_3\,(loãng) \longrightarrow M(NO_3)_m + \begin{cases} N_2 \\ NO \\ N_2O \\ NH_4NO_3 \end{cases} + H_2O$$

(trừ Au, Pt)

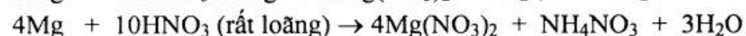
Ví dụ:



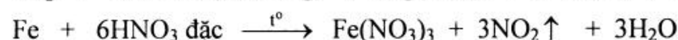
$$Mg + 4HNO_3\,đặc \rightarrow Mg(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$



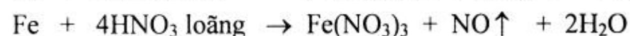
$$5Mg + 12HNO_3\,loãng \rightarrow 5Mg(NO_3)_2 + N_2\uparrow + 6H_2O$$



$$4Mg + 10HNO_3\,(rất\ loãng) \rightarrow 4Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$



$$Fe + 6HNO_3\,đặc \xrightarrow{t^o} Fe(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$$



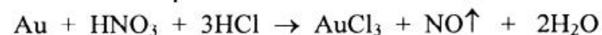
$$Fe + 4HNO_3\,loãng \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

Chú ý :

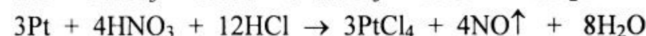
(1) m là hóa trị cao của M.

(2) Một số kim loại như Al, Fe, Cr, ... bị thụ động hóa trong HNO_3 đặc, nguội.

(3) Hỗn hợp HNO_3 đặc và HCl đặc theo tỉ lệ thể tích 1:3 gọi là nước cường toan, có tính oxi hóa rất mạnh có thể hòa tan Au và Pt.



$$Au + HNO_3 + 3HCl \rightarrow AuCl_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$



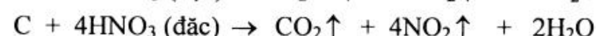
$$3Pt + 4HNO_3 + 12HCl \rightarrow 3PtCl_4 + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

• *Tác dụng với phi kim*

Khi đun nóng, HNO_3 oxi hóa được nhiều phi kim như C, P, S, ... Khi đó, các phi kim bị oxi hóa đến mức cao nhất, còn HNO_3 bị khử đến NO_2 hoặc NO tùy theo nồng độ của axit.



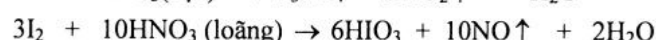
$$S + 6HNO_3\,(đặc) \rightarrow H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$$



$$C + 4HNO_3\,(đặc) \rightarrow CO_2\uparrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$$

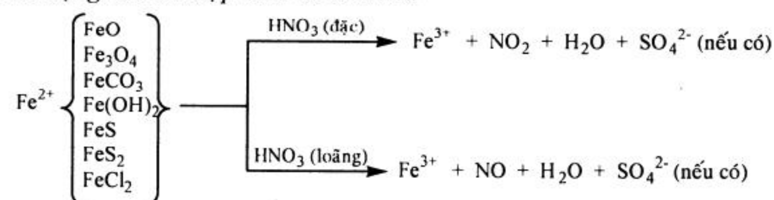


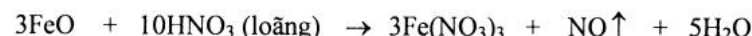
$$P + 5HNO_3(đặc) \rightarrow H_3PO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O$$



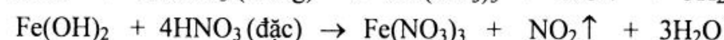
$$3I_2 + 10HNO_3\,(loãng) \rightarrow 6HIO_3 + 10NO\uparrow + 2H_2O$$

• *Tác dụng với các hợp chất có tính khử*

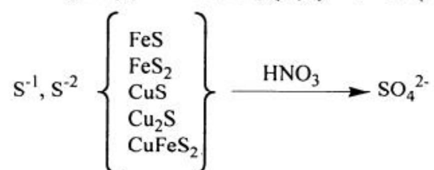




$$3FeO + 10HNO_3\,(loãng) \rightarrow 3Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 5H_2O$$



$$Fe(OH)_2 + 4HNO_3\,(đặc) \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO_2\uparrow + 3H_2O$$



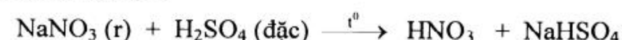
HNO_3 → SO_4^{2-}



$$FeS + 6HNO_3\,(loãng) \rightarrow Fe(NO_3)_3 + H_2SO_4 + 3NO\uparrow + 2H_2O$$

3. Điều chế

a) Trong phòng thí nghiệm

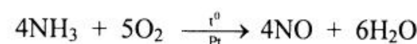


$$NaNO_3\,(r) + H_2SO_4\,(đặc) \xrightarrow{t^o} HNO_3 + NaHSO_4$$

b) Trong công nghiệp

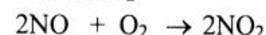
HNO_3 được sản xuất từ NH_3. Quá trình sản xuất gồm 3 giai đoạn:

• Oxi hóa NH_3 bằng oxi không khí thành NO ở nhiệt độ 850 - 900^{0}C, có mặt xúc tác platin:



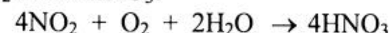
$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow[Pt]{t^o} 4NO + 6H_2O$$

• Oxi hóa NO thành NO_2:

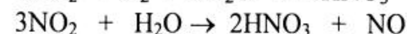


$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

• Chuyển NO_2 thành HNO_3:



$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$$

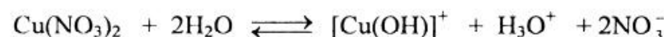


$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$$

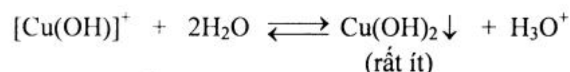
VI. MUỐI NITRAT

1. Sự thủy phân

Muối nitrat của kim loại kiềm, kiềm thổ không bị thủy phân. Muối nitrat của các kim loại khác hoặc NH_4^+ bị thủy phân tạo môi trường axit:



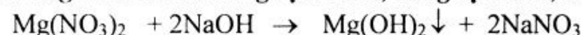
$$Cu(NO_3)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons [Cu(OH)]^+ + H_3O^+ + 2NO_3^-$$



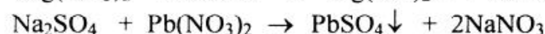
$$[Cu(OH)]^+ + 2H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_2\downarrow + H_3O^+$$

(rất ít)

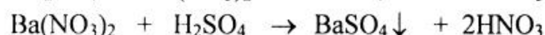
2. Phản ứng trao đổi với dung dịch bazơ, dung dịch axit, dung dịch muối



$$Mg(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$$

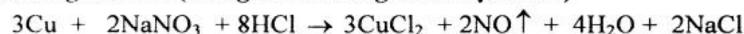


$$Na_2SO_4 + Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbSO_4\downarrow + 2NaNO_3$$

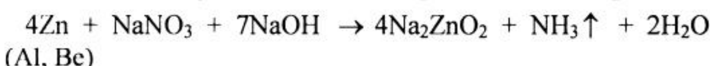


$$Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HNO_3$$

3. Phản ứng oxi hóa (trong môi trường axit hoặc kiềm)



$$3Cu + 2NaNO_3 + 8HCl \rightarrow 3CuCl_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O + 2NaCl$$

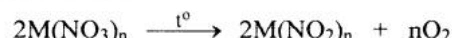


$$4Zn + NaNO_3 + 7NaOH \rightarrow 4Na_2ZnO_2 + NH_3\uparrow + 2H_2O$$

(Al, Be)

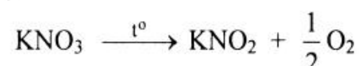
4. Phản ứng nhiệt phân

- M: K $\rightarrow$ Ca:

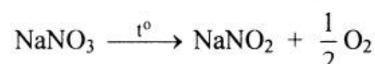


$$2M(NO_3)_n \xrightarrow{t^o} 2M(NO_2)_n + nO_2$$

Ví dụ:

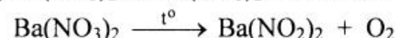


$$KNO_3 \xrightarrow{t^o} KNO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

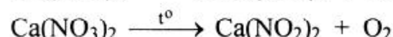


$$NaNO_3 \xrightarrow{t^o} NaNO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

Nung $Ba(NO_3)_2$ và $Ca(NO_3)_2$ thì ban đầu tạo ra muối nitrit và giải phóng O_2.



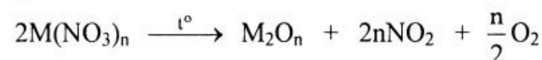
$$Ba(NO_3)_2 \xrightarrow{t^o} Ba(NO_2)_2 + O_2$$



$$Ca(NO_3)_2 \xrightarrow{t^o} Ca(NO_2)_2 + O_2$$

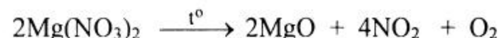
Chỉ khi nung thật mạnh hai muối trên mới tạo ra BaO, CaO và các oxit nitơ.

- M: Mg $\rightarrow$ Cu:

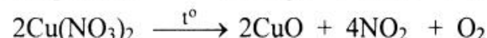


$$2M(NO_3)_n \xrightarrow{t^o} M_2O_n + 2nNO_2 + \frac{n}{2}O_2$$

Ví dụ:

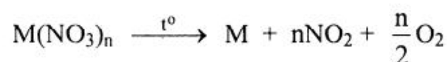


$$2Mg(NO_3)_2 \xrightarrow{t^o} 2MgO + 4NO_2 + O_2$$



$$2Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{t^o} 2CuO + 4NO_2 + O_2$$

- M: Sau Cu:

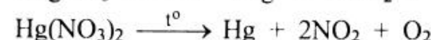


$$M(NO_3)_n \xrightarrow{t^o} M + nNO_2 + \frac{n}{2}O_2$$

Ví dụ:



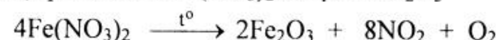
$$2AgNO_3 \xrightarrow{t^o} 2Ag + 2NO_2 + O_2$$



$$Hg(NO_3)_2 \xrightarrow{t^o} Hg + 2NO_2 + O_2$$

Chú ý:

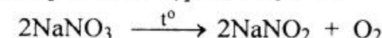
- Nhiệt phân muối $Fe(NO_3)_2$ sẽ tạo ra Fe_2O_3



$$4Fe(NO_3)_2 \xrightarrow{t^o} 2Fe_2O_3 + 8NO_2 + O_2$$

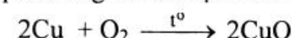
- Nhiệt phân hỗn hợp muối nitrat và kim loại thì oxi sinh ra có thể tác dụng với kim loại tạo oxit.

Thí dụ : Nhiệt phân hỗn hợp $NaNO_3$ + Cu



$$2NaNO_3 \xrightarrow{t^o} 2NaNO_2 + O_2$$

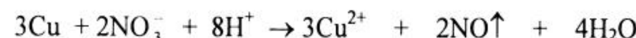
O_2 sinh ra phản ứng với Cu tạo CuO



$$2Cu + O_2 \xrightarrow{t^o} 2CuO$$

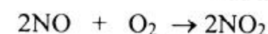
5. Nhận biết ion nitrat

Trong môi trường trung tính, ion NO_3^- không có tính oxi hoá. Khi có mặt H^+ thì NO_3^- có tính oxi hoá mạnh như HNO_3. Vì vậy để nhận ra ion NO_3^- người ta đun nóng nhẹ dung dịch chứa NO_3^- với đồng kim loại và H_2SO_4 loãng.



$$3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

màu xanh không màu



$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

nâu đỏ

Phản ứng tạo dung dịch màu xanh và khí màu nâu đỏ thoát ra.

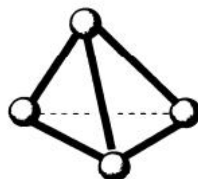
VII. PHOTPHO

1. Tính chất vật lí

Đơn chất photpho có thể tồn tại ở một số dạng thù hình, trong đó quan trọng nhất là photpho đỏ và photpho trắng.

a) Photpho trắng

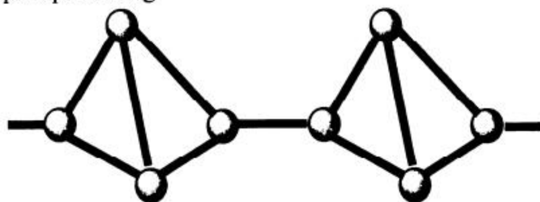
- Photpho trắng là chất rắn trong suốt, màu trắng hoặc vàng nhạt, trông giống như sáp, có cấu trúc mạng tinh thể phân tử: ở các nút mạng là các phân tử hình tứ diện P_4. Các phân tử P_4 liên kết với nhau bằng lực Vandervan tương đối yếu. Do đó photpho trắng tương đối mềm (có thể cắt dễ dàng bằng dao), t^0_{nc} thấp ($44,1^0C$), dễ bay hơi (có thể bay hơi ở nhiệt độ thường), tỉ khối d = 1,82.
- Photpho trắng bốc cháy trong không khí ở nhiệt độ trên 40^0C, phát quang màu lục nhạt trong bóng tối ngay ở nhiệt độ thường. Khi đun nóng đến nhiệt độ 250^0C không có không khí, photpho trắng chuyển dần thành photpho đỏ là dạng bền hơn.
- Photpho trắng không tan trong nước, nhưng tan nhiều trong các dung môi hữu cơ như benzen, ete, cacbonđisunfua, ...; rất độc, gây bỏng nặng khi rơi vào da.



Mô hình phân tử P_4

b) Photpho đỏ

- Photpho đỏ là chất bột màu đỏ có cấu trúc polime nên khó nóng chảy và khó bay hơi hơn photpho trắng.



Cấu trúc polime của photpho đỏ

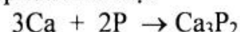
- Photpho đỏ không tan trong các dung môi thông thường, dễ hút ẩm và chảy rữa, bền trong không khí ở nhiệt độ thường và không phát quang trong bóng tối. Khi đun nóng không có không khí, photpho đỏ chuyển thành hơi, khi làm lạnh hơi của nó ngưng tụ lại thành photpho trắng. Khác với photpho trắng, photpho đỏ không độc.

2. Tính chất hóa học

- Liên kết hóa trị P - P trong photpho yếu hơn liên kết N≡N trong phân tử nitơ ⇒ Photpho hoạt động mạnh hơn nitơ.
- Phopho đỏ hoạt động hóa học kém hơn photpho trắng vì liên kết P-P trong photpho trắng yếu hơn trong photpho đỏ.
- Khi tham gia phản ứng hoá học, số oxi hoá của photpho có thể tăng từ 0 đến +3 hoặc +5, có thể giảm từ 0 đến -3, nên photpho thể hiện tính khử và tính oxi hoá.

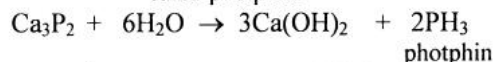
a) Tính oxi hoá

Photpho chỉ thể hiện tính oxi hoá khi tác dụng với một số kim loại hoạt động, tạo ra photphua kim loại.



$$3Ca + 2P \rightarrow Ca_3P_2$$

canxi photphua



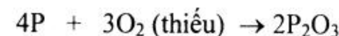
$$Ca_3P_2 + 6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

photphin

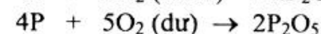
Vì photpho thực tế không phản ứng với hiđro nên phản ứng trên được dùng để điều chế photphin.

b) Tính khử

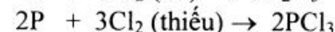
Photpho thể hiện tính khử khi tác dụng với các phi kim hoạt động như oxi, halogen, lưu huỳnh, ...cũng như với các chất oxi hoá mạnh khác.



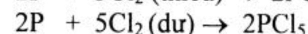
$$4P + 3O_2\ (\text{thiếu}) \rightarrow 2P_2O_3$$



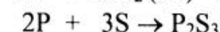
$$4P + 5O_2\ (\text{dư}) \rightarrow 2P_2O_5$$



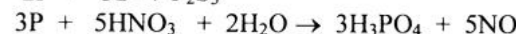
$$2P + 3Cl_2\ (\text{thiếu}) \rightarrow 2PCl_3$$



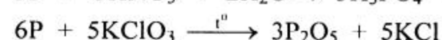
$$2P + 5Cl_2\ (\text{dư}) \rightarrow 2PCl_5$$



$$2P + 3S \rightarrow P_2S_3$$



$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5NO$$



$$6P + 5KClO_3 \xrightarrow{t^o} 3P_2O_5 + 5KCl$$

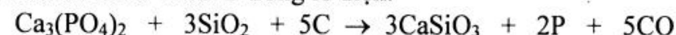
3. Trạng thái tự nhiên – Điều chế

a) Trạng thái tự nhiên

Trong tự nhiên không gặp photpho ở dạng tự do vì nó khá hoạt động về mặt hoá học. Phần lớn photpho trong vỏ Trái Đất ở dạng muối photphoric. Hai khoáng vật chính của photpho là apatit $3Ca_3(PO_4)_2.CaF_2$ và photphorit $Ca_3(PO_4)_2$.

b) Điều chế photpho

Trong công nghiệp, photpho được sản xuất bằng cách nung quặng photphorit, cát và than cốc ở 1200°C trong lò điện.



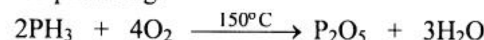
$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C \rightarrow 3CaSiO_3 + 2P + 5CO$$

Hơi photpho bay ra được ngưng tụ khi làm lạnh, thu được photpho trắng ở dạng rắn.

VIII. HỢP CHẤT CỦA PHOTPHO

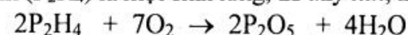
1. Hợp chất của photpho và hiđro (photphin và điphotphin)

- Photphin (PH_3) có cấu tạo phân tử tương tự như amoniac (NH_3)
- PH_3 là một chất khí rất độc, có mùi tỏi, rất kém bền so với NH_3, cháy trong không khí theo phản ứng:



$$2PH_3 + 4O_2 \xrightarrow{150^oC} P_2O_5 + 3H_2O$$

- Điphotphin (P_2H_4) là một chất lỏng, dễ bay hơi, dễ bốc cháy ở nhiệt độ thường:



$$2P_2H_4 + 7O_2 \rightarrow 2P_2O_5 + 4H_2O$$

- P_2H_4 có nhiều ở những nơi xảy ra thối rữa các hợp chất hữu cơ giàu photpho trong điều kiện không có không khí (đầm lầy, nghĩa địa, ...). Bản thân PH_3 không có khả năng tự bốc cháy song do có lẫn P_2H_4 nên PH_3 cũng bốc cháy theo thành những ngọn lửa lập lòe trên mặt đất gọi là "ma trơi"
- PH_3 có tính bazơ yếu hơn NH_3, PH_3 chỉ tạo muối photphin khi phản ứng với axit rất mạnh:

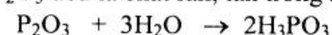


$$PH_3 + HCl \rightarrow PH_4Cl$$

- Ứng dụng chủ yếu của photphin là sản xuất chất dầu để chế tạo ra thành phần của vải chịu lửa.

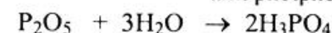
2. Oxit của photpho

- P_2O_3 và P_2O_5 đều là chất rắn, tan trong nước tạo thành axit tương ứng.



$$P_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_3$$

axit photphorơ

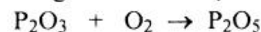


$$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$$

axit photphoric

• P_2O_5 là chất hút nước rất mạnh nên dùng để hút ẩm, làm khô các chất khí.

• P_2O_3 được tạo thành khi đốt photpho trong điều kiện thiếu oxi vì vậy P_2O_3 cháy trong không khí ở điều kiện thường (phát quang).

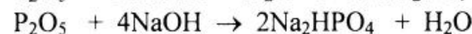


$$P_2O_3 + O_2 \rightarrow P_2O_5$$

• P_2O_5 tác dụng với dung dịch NaOH tạo thành muối trung hòa và muối axit tùy theo tỉ lệ mol.



$$P_2O_5 + 2NaOH + H_2O \rightarrow 2NaH_2PO_4$$

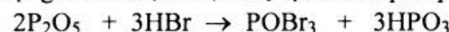


$$P_2O_5 + 4NaOH \rightarrow 2Na_2HPO_4 + H_2O$$

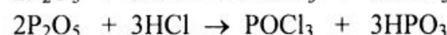


$$P_2O_5 + 6NaOH \rightarrow 2Na_3PO_4 + 3H_2O$$

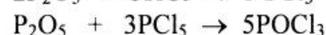
• P_2O_5 tác dụng với HBr, HCl, PCl_5 tạo thành photphoryl



$$2P_2O_5 + 3HBr \rightarrow POBr_3 + 3HPO_3$$



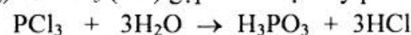
$$2P_2O_5 + 3HCl \rightarrow POCl_3 + 3HPO_3$$



$$P_2O_5 + 3PCl_5 \rightarrow 5POCl_3$$

3. Halogen của photpho

PCl_3 (lỏng) và PCl_5 (rắn) gặp nước bị thủy phân hoàn toàn.



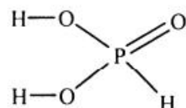
$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$



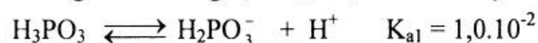
$$PCl_5 + 4H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5HCl$$

4. Axit photphorơ, H_3PO_3

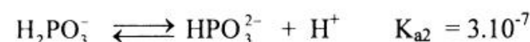
• Công thức cấu tạo :



• Ở trạng thái tự do, H_3PO_3 là những tinh thể không màu, chảy rữa trong không khí và dễ tan trong nước. Dung dịch H_3PO_3 có tính axit yếu.

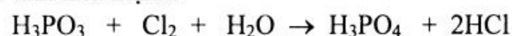


$$H_3PO_3 \rightleftharpoons H_2PO_3^- + H^+ \quad K_{a1} = 1{,}0.10^{-2}$$

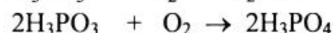


$$H_2PO_3^- \rightleftharpoons HPO_3^{2-} + H^+ \quad K_{a2} = 3.10^{-7}$$

• H_3PO_3 có tính khử mạnh:

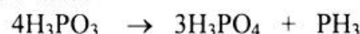


$$H_3PO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 2HCl$$



$$2H_3PO_3 + O_2 \rightarrow 2H_3PO_4$$

• Tự oxi hóa - khử:

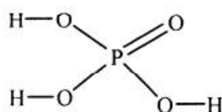


$$4H_3PO_3 \rightarrow 3H_3PO_4 + PH_3$$

• Muối photphorit thường không màu và khó tan trong nước (trừ các muối K, Na, Ca là dễ tan)

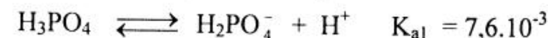
5. Axit photphoric, H_3PO_4

• Cấu tạo phân tử:

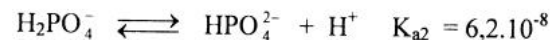


• H_3PO_4 là chất lỏng siro không màu, không mùi, dễ tan trong nước và ancol.

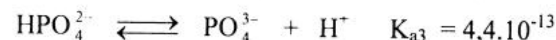
• H_3PO_4 là axit trung bình, phân li trong nước theo 3 nấc:



$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+ \quad K_{a1} = 7{,}6.10^{-3}$$



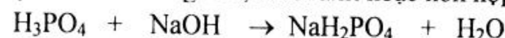
$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+ \quad K_{a2} = 6{,}2.10^{-8}$$



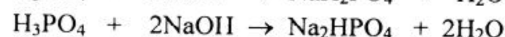
$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+ \quad K_{a3} = 4{,}4.10^{-13}$$

• Dung dịch H_3PO_4 có những tính chất chung của axit, như làm đổi màu quỳ tím thành đỏ, tác dụng với oxit bazơ, bazơ, muối, kim loại, ...

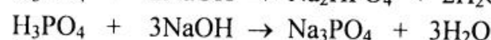
Khi tác dụng với oxit bazơ hoặc bazơ, tùy theo lượng chất tác dụng mà axit photphoric tạo ra muối trung hòa, muối axit hoặc hỗn hợp muối.



$$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$

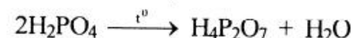


$$H_3PO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$$



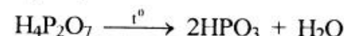
$$H_3PO_4 + 3NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$$

• H_3PO_4: Rất bền, không có khả năng thể hiện tính oxi hóa (khác với HNO_3). Khi đun nóng đến khoảng 200-250^{0}C, axit photphoric mất nước, biến thành axit điphotphoric ($H_4P_2O_7$) :



$$2H_2PO_4 \xrightarrow{t^0} H_4P_2O_7 + H_2O$$

Tiếp tục đun nóng đến khoảng 400 - 500^{0}C, axit điphotphoric lại mất bớt nước biến thành axit metaphotphoric :

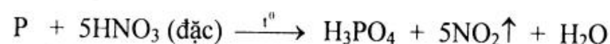


$$H_4P_2O_7 \xrightarrow{t^0} 2HPO_3 + H_2O$$

Các axit HPO_3, $H_4P_2O_7$ lại có thể kết hợp với nước để tạo ra axit H_3PO_4.

• Điều chế H_3PO_4:

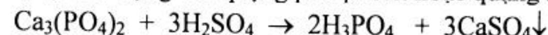
- Trong phòng thí nghiệm:



$$P + 5HNO_3\ (\text{đặc}) \xrightarrow{t^0} H_3PO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O$$

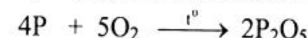
- Trong công nghiệp:

• Cho H_2SO_4 đặc tác dụng với quặng photphorit hoặc quặng apatit:

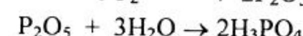


$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2H_3PO_4 + 3CaSO_4\downarrow$$

• Để điều chế H_3PO_4 có độ tinh khiết và nồng độ cao hơn, người ta đốt photpho để thu được P_2O_5, rồi cho P_2O_5 tác dụng với nước.



$$4P + 5O_2 \xrightarrow{t^0} 2P_2O_5$$



$$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$$

6. Muối photphat

a) Phân loại

Axit photphoric tạo ra ba loại muối :

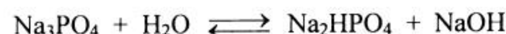
- Muối photphat trung hoà : Na_3PO_4, $Ca_3(PO_4)_2$, $(NH_4)_3PO_4$, ...
- Muối đihiđrophotphat : NaH_2PO_4, $Ca(H_2PO_4)_2$, $NH_4H_2PO_4$, ...
- Muối hiđrophotphat : Na_2HPO_4, $CaHPO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, ...

b) Tính chất của muối photphat

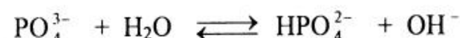
• Tính tan: Tất cả các muối đihiđrophotphat đều tan trong nước. Trong số các muối hiđrophotphat và photphat trung hoà chỉ có muối natri, kali, amoni là dễ tan, còn muối của các kim loại khác đều không tan hoặc ít tan trong nước.

• Phản ứng thuỷ phân: Các muối photphat tan bị thuỷ phân trong dung dịch.

Ví dụ:



$$Na_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons Na_2HPO_4 + NaOH$$

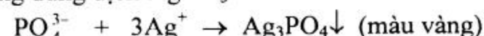


$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^-$$

Do đó, dung dịch Na_3PO_4 có môi trường kiềm, làm quỳ tím hoá xanh.

c) Nhận biết ion photphat

Dùng dung dịch $AgNO_3$ là thuốc thử.



$$PO_4^{3-} + 3Ag^+ \rightarrow Ag_3PO_4\downarrow \text{ (màu vàng)}$$

IX. PHÂN BÓN HOÁ HỌC

Phân là nguồn dinh dưỡng bổ sung cho đất để tăng độ phì nhiêu của đất và năng suất cây trồng. Một số phân bón hóa học thường dùng là:

• Phân đạm (cung cấp cho cây trồng nguyên tố N dưới dạng NO_3^-, NH_4^+) tạo nên các protein thực vật.

• Phân lân (cung cấp cho cây trồng nguyên tố P dưới dạng PO_4^{3-}) tạo cho cây có bộ rễ tốt, dễ hút thức ăn.

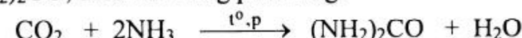
• Phân kali (cung cấp cho cây trồng nguyên tố K dưới dạng K^+) thúc đẩy cây sinh hoa, kết trái, làm hạt.

1. Phân đạm

• Độ dinh dưỡng được đánh giá bằng hàm lượng %N trong phân.

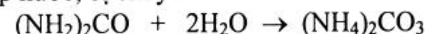
Một số loại thường gặp:

• Urê $(NH_2)_2CO$, điều chế bằng phản ứng:



$$CO_2 + 2NH_3 \xrightarrow{t^o, p} (NH_2)_2CO + H_2O$$

Urê khi gặp nước, bị chuyển hóa:



$$(NH_2)_2CO + 2H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3$$

• Phân amoni: NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ (đạm 1 lá), NH_4NO_3 (đạm 2 lá).

• Phân nitrat: $NaNO_3$, KNO_3, $Ca(NO_3)_2$, ...

2. Phân lân

• Độ dinh dưỡng được đánh giá bằng hàm lượng $\%P_2O_5$ tương ứng với lượng photpho có trong thành phần của nó.

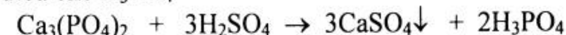
• *Supe photphat đơn* là hỗn hợp $Ca(H_2PO_4)_2$ và thạch cao $CaSO_4.2H_2O$ được điều chế theo phản ứng:



$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$$

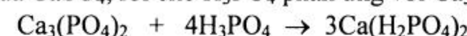
• *Supe photphat kép* là $Ca(H_2PO_4)_2$ được điều chế qua 2 giai đoạn:

- Đầu tiên điều chế H_3PO_4



$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3CaSO_4\downarrow + 2H_3PO_4$$

- Lọc kết tủa $CaSO_4$, rồi cho H_3PO_4 phản ứng với $Ca_3(PO_4)_2$



$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2$$

3. Phân kali

• Độ dinh dưỡng được đánh giá bằng hàm lượng $\%K_2O$ tương ứng với lượng kali có trong thành phần của nó.

• Kali có vai trò quan trọng đối với quá trình trao đổi chất trong cây. Phân kali giúp cho cây hấp thụ được nhiều đạm hơn, thúc đẩy quá trình ra hoa, kết trái và làm hạt. Tăng cường sức chống bệnh, chống rét và chịu hạn của cây.

• Hai phân kali chính là KCl và K_2SO_4

- KCl được sản xuất từ những khoáng vật như sinvinit (NaCl.KCl) và cacnalit ($KCl.MgCl_2.6H_2O$)
- Tro cùi cũng được dùng để bón ruộng (K_2CO_3)

4. Phân hỗn hợp và phân phức hợp

• Phân hỗn hợp và phân phức hợp là loại phân bón chứa đồng thời hai hoặc ba nguyên tố dinh dưỡng cơ bản.

• Phân hỗn hợp chứa cả 3 nguyên tố N, P, K gọi chung là phân NPK. Ví dụ: Nitrophotka là hỗn hợp của $(NH_4)_2HPO_4$ và KNO_3.

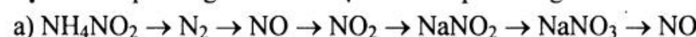
• Phân phức hợp là hỗn hợp các chất được tạo ra đồng thời bằng tương tác hóa học của các chất. Ví dụ: Amophot là hỗn hợp các muối $NH_4H_2PO_4$ và $(NH_4)_2HPO_4$ thu được khi cho amoniac tác dụng với axit photphoric.

B. PHƯƠNG PHÁP GIẢI NHANH CÁC DẠNG BÀI TẬP

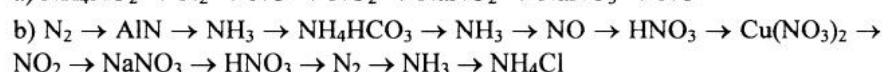
DẠNG 1: VIẾT PHƯƠNG TRÌNH HÓA HỌC CỦA CÁC PHẢN ỨNG THEO SƠ ĐỒ CHUYỂN HÓA

Phương pháp: Nắm vững tính chất hóa học và phương pháp điều chế nito, photpho và các hợp chất của chúng.

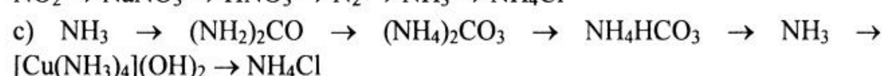
Ví dụ 1: Viết phương trình hóa học của các phản ứng theo sơ đồ chuyển hóa:



a) $NH_4NO_2 \rightarrow N_2 \rightarrow NO \rightarrow NO_2 \rightarrow NaNO_2 \rightarrow NaNO_3 \rightarrow NO$

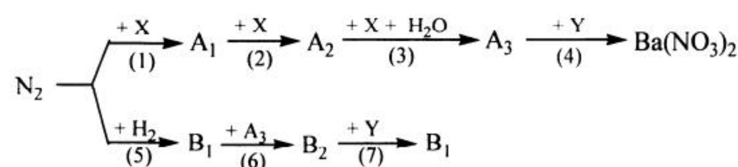


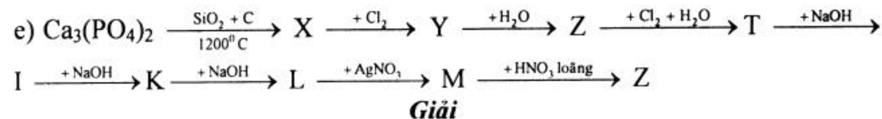
b) $N_2 \rightarrow AlN \rightarrow NH_3 \rightarrow NH_4HCO_3 \rightarrow NH_3 \rightarrow NO \rightarrow HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow NO_2 \rightarrow NaNO_3 \rightarrow HNO_3 \rightarrow N_2 \rightarrow NH_3 \rightarrow NH_4Cl$



c) $NH_3 \rightarrow (NH_2)_2CO \rightarrow (NH_4)_2CO_3 \rightarrow NH_4HCO_3 \rightarrow NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2 \rightarrow NH_4Cl$

d)

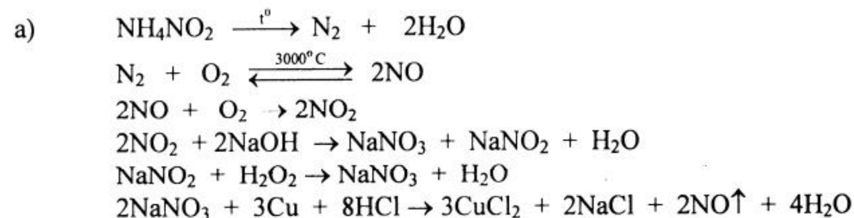




e) $Ca_3(PO_4)_2 \xrightarrow[1200^0C]{SiO_2 + C} X \xrightarrow{+Cl_2} Y \xrightarrow{+H_2O} Z \xrightarrow{+Cl_2 + H_2O} T \xrightarrow{+NaOH}$

$I \xrightarrow{+NaOH} K \xrightarrow{+NaOH} L \xrightarrow{+AgNO_3} M \xrightarrow{+HNO_3\ loãng} Z$

Giải



a) $NH_4NO_2 \xrightarrow{t^0} N_2 + 2H_2O$

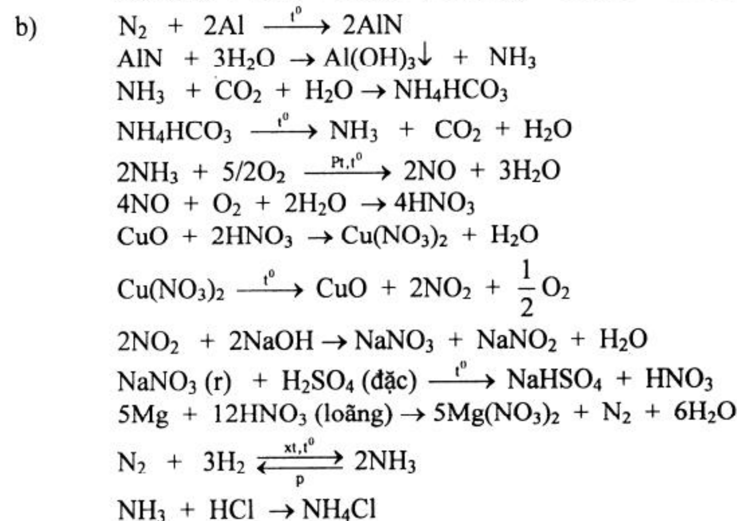
$N_2 + O_2 \xrightleftharpoons{3000^0C} 2NO$

$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

$2NO_2 + 2NaOH \rightarrow NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$

$NaNO_2 + H_2O_2 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$

$2NaNO_3 + 3Cu + 8HCl \rightarrow 3CuCl_2 + 2NaCl + 2NO\uparrow + 4H_2O$



b) $N_2 + 2Al \xrightarrow{t^0} 2AlN$

$AlN + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + NH_3$

$NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow NH_4HCO_3$

$NH_4HCO_3 \xrightarrow{t^0} NH_3 + CO_2 + H_2O$

$2NH_3 + 5/2O_2 \xrightarrow{Pt,t^0} 2NO + 3H_2O$

$4NO + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$

$CuO + 2HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2O$

$Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{t^0} CuO + 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$

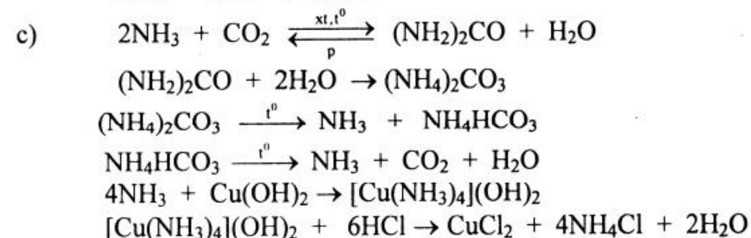
$2NO_2 + 2NaOH \rightarrow NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$

$NaNO_3\ (r) + H_2SO_4\ (đặc) \xrightarrow{t^0} NaHSO_4 + HNO_3$

$5Mg + 12HNO_3\ (loãng) \rightarrow 5Mg(NO_3)_2 + N_2 + 6H_2O$

$N_2 + 3H_2 \xrightleftharpoons[p]{xt,t^0} 2NH_3$

$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$



c) $2NH_3 + CO_2 \xrightleftharpoons[p]{xt,t^0} (NH_2)_2CO + H_2O$

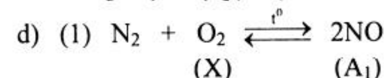
$(NH_2)_2CO + 2H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3$

$(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{t^0} NH_3 + NH_4HCO_3$

$NH_4HCO_3 \xrightarrow{t^0} NH_3 + CO_2 + H_2O$

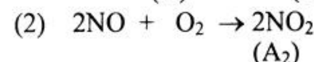
$4NH_3 + Cu(OH)_2 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$

$[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 6HCl \rightarrow CuCl_2 + 4NH_4Cl + 2H_2O$



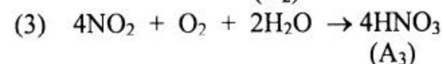
d) (1) $N_2 + O_2 \xrightleftharpoons{t^0} 2NO$

(X) (A_1)



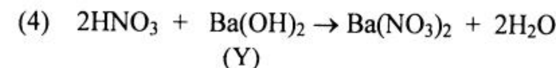
(2) $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

(A_2)



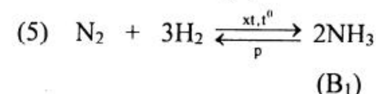
(3) $4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$

(A_3)



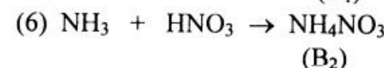
(4) $2HNO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + 2H_2O$

(Y)



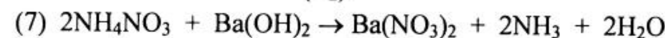
(5) $N_2 + 3H_2 \xrightleftharpoons[p]{xt,t^0} 2NH_3$

(B_1)

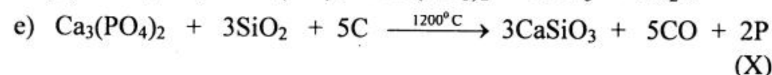


(6) $NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$

(B_2)

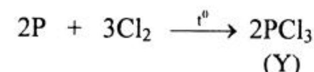


(7) $2NH_4NO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + 2NH_3 + 2H_2O$



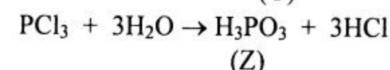
e) $Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C \xrightarrow{1200^0C} 3CaSiO_3 + 5CO + 2P$

(X)



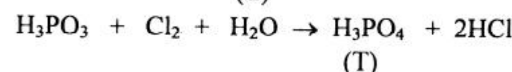
$2P + 3Cl_2 \xrightarrow{t^0} 2PCl_3$

(Y)



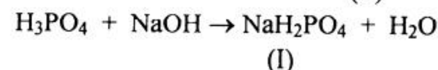
$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$

(Z)



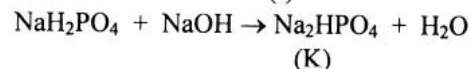
$H_3PO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 2HCl$

(T)



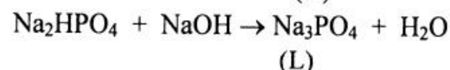
$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$

(I)



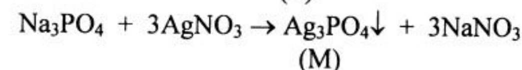
$NaH_2PO_4 + NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + H_2O$

(K)



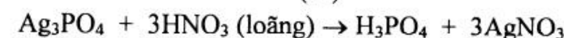
$Na_2HPO_4 + NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + H_2O$

(L)



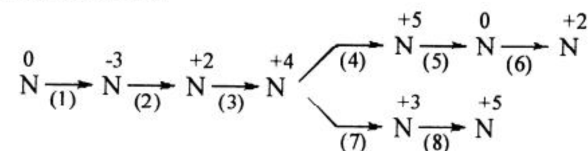
$Na_3PO_4 + 3AgNO_3 \rightarrow Ag_3PO_4\downarrow + 3NaNO_3$

(M)



$Ag_3PO_4 + 3HNO_3\ (loãng) \rightarrow H_3PO_4 + 3AgNO_3$

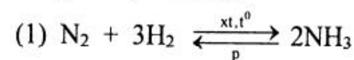
Ví dụ 2: Chọn chất phù hợp, viết phương trình (ghi rõ điều kiện phản ứng) thực hiện biến đổi sau :



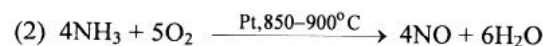
$\overset{0}{N} \xrightarrow{(1)} \overset{-3}{N} \xrightarrow{(2)} \overset{+2}{N} \xrightarrow{(3)} \overset{+4}{N}$; $\overset{+4}{N} \xrightarrow{(4)} \overset{+5}{N} \xrightarrow{(5)} \overset{0}{N} \xrightarrow{(6)} \overset{+2}{N}$; $\overset{+4}{N} \xrightarrow{(7)} \overset{+3}{N} \xrightarrow{(8)} \overset{+5}{N}$

Giải

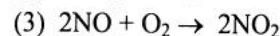
Các phương trình phản ứng:



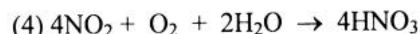
(1) $N_2 + 3H_2 \xrightleftharpoons[p]{xt,t^0} 2NH_3$

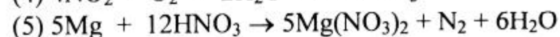


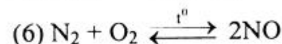
(2) $4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt,850-900^0C} 4NO + 6H_2O$

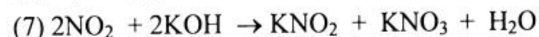


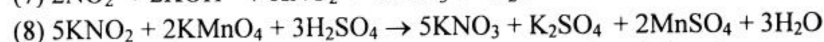
(3) $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$


(4) $4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$


(5) $5Mg + 12HNO_3 \rightarrow 5Mg(NO_3)_2 + N_2 + 6H_2O$


(6) $N_2 + O_2 \xrightleftharpoons{t^o} 2NO$


(7) $2NO_2 + 2KOH \rightarrow KNO_2 + KNO_3 + H_2O$


(8) $5KNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5KNO_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$

Ví dụ 3: Có 5 hợp chất A, B, C, D, E làm thí nghiệm ta thu được kết quả sau:

- Khi đốt A, B, C, D, E đều cho ngọn lửa màu vàng.
- A tác dụng với nước thu được O_2; B tác dụng với nước thu được NH_3.
- Khi cho C tác dụng với D cho ta chất X; C tác dụng với E thu được chất Y.

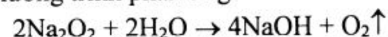
X, Y là những chất khí, tỉ khối của X so với O_2 và Y so với NH_3 đều bằng 2.
Hãy xác định công thức hóa học của A, B, C, D, E, X, Y và viết các phương trình phản ứng xảy ra.

Giải

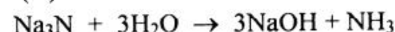
Theo đầu bài các hợp chất đều là hợp chất của natri và $M_X = 2.32 = 64$; $M_Y = 17.2 = 34$. Vậy:

A	B	C	D	E	X	Y
Na_2O_2	Na_3N	$NaHSO_4$	$NaHSO_3$ Hoặc Na_2SO_3	NaHS Hoặc Na_2S	SO_2	H_2S

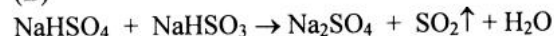
Các phương trình phản ứng:


$2Na_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 4NaOH + O_2\uparrow$

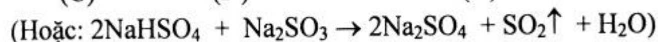
(A)


$Na_3N + 3H_2O \rightarrow 3NaOH + NH_3$

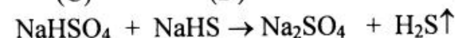
(B)


$NaHSO_4 + NaHSO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$

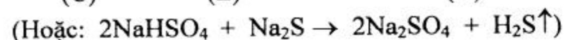
(C) (D) (X)


(Hoặc: $2NaHSO_4 + Na_2SO_3 \rightarrow 2Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$)

(C) (D) (X)


$NaHSO_4 + NaHS \rightarrow Na_2SO_4 + H_2S\uparrow$

(C) (E) (Y)

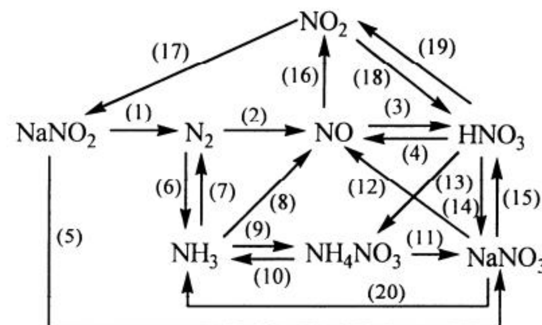

(Hoặc: $2NaHSO_4 + Na_2S \rightarrow 2Na_2SO_4 + H_2S\uparrow$)

(C) (E) (Y)

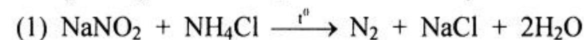
Ví dụ 4: Cho dãy các chất: N_2, NH_3, NO, HNO_3, NH_4NO_3, NO_2, $NaNO_2$. Thiết lập sơ đồ biểu diễn mối liên hệ giữa các chất trên. Viết phương trình hóa học của các phản ứng theo sơ đồ chuyển hóa đó.

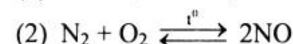
Giải

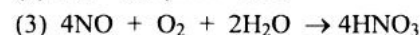
Sơ đồ biểu diễn mối liên hệ:

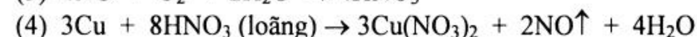


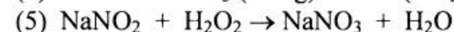
Các phương trình hóa học theo sơ đồ chuyển hóa trên:

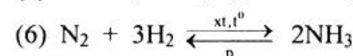

(1) $NaNO_2 + NH_4Cl \xrightarrow{t^o} N_2 + NaCl + 2H_2O$


(2) $N_2 + O_2 \xrightleftharpoons{t^o} 2NO$

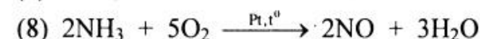

(3) $4NO + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$

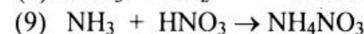

(4) $3Cu + 8HNO_3$ (loãng) $\rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$

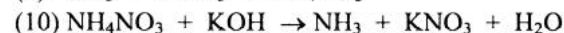

(5) $NaNO_2 + H_2O_2 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$

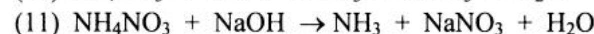

(6) $N_2 + 3H_2 \xrightleftharpoons[p]{xt, t^o} 2NH_3$

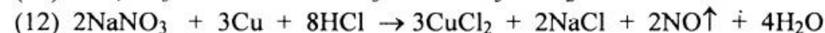

(7) $2NH_3 + 3CuO \xrightarrow{t^o} N_2 + 3Cu + 3H_2O$

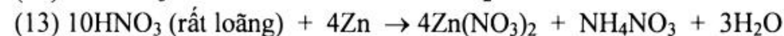

(8) $2NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt, t^o} 2NO + 3H_2O$


(9) $NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$

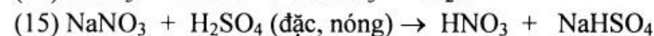

(10) $NH_4NO_3 + KOH \rightarrow NH_3 + KNO_3 + H_2O$

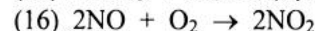

(11) $NH_4NO_3 + NaOH \rightarrow NH_3 + NaNO_3 + H_2O$

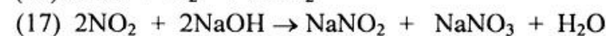

(12) $2NaNO_3 + 3Cu + 8HCl \rightarrow 3CuCl_2 + 2NaCl + 2NO\uparrow + 4H_2O$

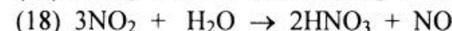

(13) $10HNO_3$ (rất loãng) $+ 4Zn \rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$

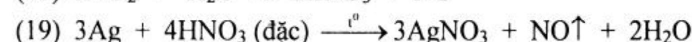

(14) $HNO_3 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + H_2O$

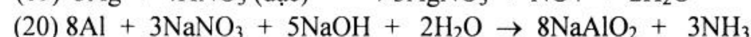

(15) $NaNO_3 + H_2SO_4$ (đặc, nóng) $\rightarrow HNO_3 + NaHSO_4$


(16) $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$


(17) $2NO_2 + 2NaOH \rightarrow NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$


(18) $3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$


(19) $3Ag + 4HNO_3$ (đặc) $\xrightarrow{t^o} 3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O$


(20) $8Al + 3NaNO_3 + 5NaOH + 2H_2O \rightarrow 8NaAlO_2 + 3NH_3$

DẠNG 2: GIẢI THÍCH HIỆN TƯỢNG VÀ VIẾT PHƯƠNG TRÌNH HÓA HỌC MINH HỌA

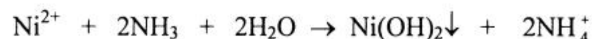
Pháp pháp: Nắm vững tính chất vật lí và hoá học của các đơn chất và hợp chất nhóm nitơ

Ví dụ 1: Nêu hiện tượng, giải thích và viết phương trình hoá học minh hoạ trong các trường hợp sau:

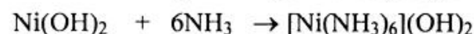
a) Nhỏ từ từ tới dư dung dịch NH_3 vào dung dịch $NiSO_4$.
b) Nhỏ từ từ tới dư dung dịch NH_3 vào dung dịch $FeCl_3$.
c) Cho Cu vào dung dịch $NaNO_3$, sau đó cho tiếp dung dịch HCl vào.
d) Cho Al vào dung dịch $NaNO_3$, sau đó nhỏ tiếp dung dịch NaOH vào và đun nóng.
e) Cho $Fe(NO_3)_2.9H_2O$ vào dung dịch $NaHSO_4$.
g) Cho cacbon vào dung dịch HNO_3 đặc, nóng.

Giải

a) Dung dịch có kết tủa màu trắng xuất hiện sau đó kết tủa tan trong dung dịch NH_3 dư.

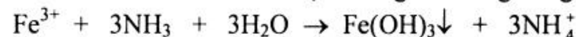


$$Ni^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Ni(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$$



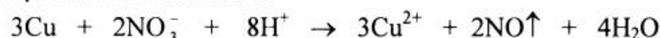
$$Ni(OH)_2 + 6NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_6](OH)_2$$

b) Dung dịch có kết tủa màu nâu đỏ xuất hiện không tan trong dung dịch NH_3 dư.

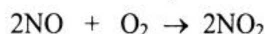


$$Fe^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$

c) Khi cho Cu vào dung dịch $NaNO_3$ thì không có hiện tượng gì. Nếu nhỏ tiếp dung dịch HCl vào thì Cu tan, có khí không màu hoá nâu trong không khí thoát ra và dung dịch tạo thành có màu xanh.



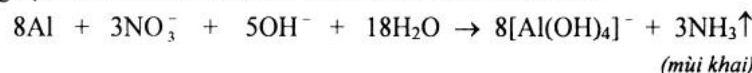
$$3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$



$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

(màu nâu)

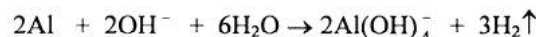
d) Khi cho Al vào dung dịch $NaNO_3$ thì không có hiện tượng gì. Khi thêm tiếp dung dịch NaOH vào thì Al tan và có khí thoát ra mùi khai.



$$8Al + 3NO_3^- + 5OH^- + 18H_2O \rightarrow 8[Al(OH)_4]^- + 3NH_3\uparrow$$

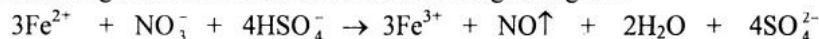
(mùi khai)

Nếu NO_3^- hết, Al và OH^- còn thì có khí không màu, không mùi thoát ra.

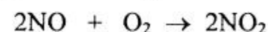


$$2Al + 2OH^- + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_4^- + 3H_2\uparrow$$

e) Có khí không màu hoá nâu thoát ra hóa nâu trong không khí.



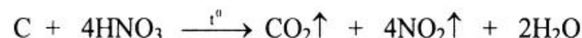
$$3Fe^{2+} + NO_3^- + 4HSO_4^- \rightarrow 3Fe^{3+} + NO\uparrow + 2H_2O + 4SO_4^{2-}$$



$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

(màu nâu)

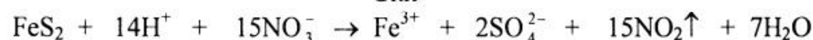
g) Cacbon tan và có khí màu nâu thoát ra



$$C + 4HNO_3 \xrightarrow{t^0} CO_2\uparrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$$

Ví dụ 2: Cho FeS_2 vào dung dịch HNO_3 đặc, nóng thu được dung dịch A và khí B. Hấp thụ hết B vào dung dịch NaOH thu được dung dịch C. Cho $BaCl_2$ vào dung dịch A, sinh ra kết tủa D. Nhỏ nước oxi già vào dung dịch C. Viết các phương trình hoá học xảy ra.

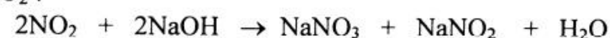
Giải



$$FeS_2 + 14H^+ + 15NO_3^- \rightarrow Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 15NO_2\uparrow + 7H_2O$$

Dung dịch A chứa : Fe^{3+}, SO_4^{2-}, H^+, NO_3^- dư (nếu có). Khí B là NO_2

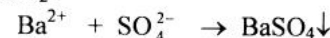
• B + NO_2 :



$$2NO_2 + 2NaOH \rightarrow NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$$

Dung dịch C chứa $NaNO_2$ và $NaNO_3$.

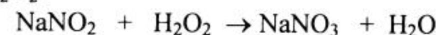
• A + $BaCl_2$:



$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

(D)

• C + H_2O_2 :



$$NaNO_2 + H_2O_2 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$$

DẠNG 3: NHẬN BIẾT CÁC CHẤT

Phương pháp: Bảng thuốc thử cho một số khí và ion nhóm nitơ.

Chất cần nhận biết	Thuốc thử	Hiện tượng	Phương trình hóa học
NH_3	Quỳ tím ẩm	Hóa xanh	
	HCl (đặc)	Tạo khói trắng	$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$
		Mùi khai	
NO	Không khí	Hóa nâu (NO_2)	$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$
NO_2		Màu âu	
	Quỳ tím ẩm	Hóa đỏ	$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$
	Làm lạnh	Màu nâu nhạt dần	$2NO_2 \rightarrow N_2O_4$ (không màu)
N_2	Que đómđang cháy	Tắt	
NH_4^+	NaOH đặc	Khí $NH_3\uparrow$ mùi khai	$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3\uparrow + H_2O$
NO_3^-	H_2SO_4 đặc, vụn Cu, t^0	$\uparrow$ màu nâu + dd màu xanh	$3Cu + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$

NO_2^-	H_2SO_4 loãng, t^0, có không khí	↑ màu nâu	$3NO_2 + H_2SO_4\ (l) \rightarrow NO_3^- + 2NO\uparrow + SO_4^{2-} + H_2O$
PO_4^{3-}	dung dịch $AgNO_3$	↓ vàng tan trong HNO_3 loãng	$3Ag^+ + PO_4^{3-} \rightarrow Ag_3PO_4\downarrow$

Ví dụ 1: Trình bày phương pháp hoá học để phân biệt:

a) Các khí riêng biệt : NH_3, O_2, N_2, Cl_2, H_2.

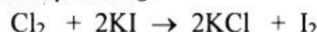
b) Các dung dịch riêng biệt: KNO_3, NH_4NO_3, $Fe(NO_3)_2$, $AgNO_3$, HNO_3.

c) Các dung dịch riêng biệt: Na_3PO_4, HNO_3, $NaNO_3$, NH_4NO_3.

Giải

a) Dùng quỳ tím ẩm làm thuốc thử nhận ra khí NH_3 vì làm quỳ tím ẩm hoá xanh

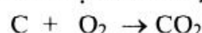
Cho các khí còn lại tác dụng lần lượt với dung dịch KI + hồ tinh bột nếu tạo ra dung dịch xanh tím nhận ra Cl_2.



$$Cl_2 + 2KI \rightarrow 2KCl + I_2$$

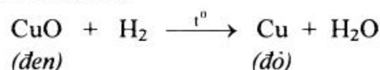
I_2 + hồ tinh bột → dung dịch xanh tím

Dùng que đóm tàn đỏ nhận ra khí O_2 vì làm que đóm bùng cháy.



$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

Hai khí N_2 và H_2 còn lại cho tác dụng lần lượt với CuO nung nóng, nhận ra H_2 vì có hiện tượng CuO đen hoá đỏ.

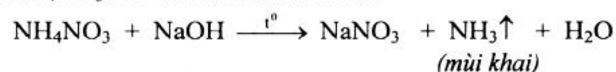


$$\underset{(đen)}{CuO} + H_2 \xrightarrow{t^0} \underset{(đỏ)}{Cu} + H_2O$$

Khí còn lại là N_2.

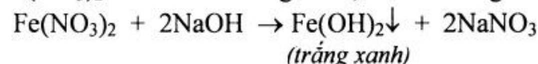
b) Dùng dung dịch NaOH làm thuốc thử. Nhận ra:

- Dung dịch NH_4NO_3: Có khí thoát ra mùi khai

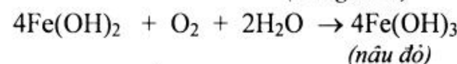


$$NH_4NO_3 + NaOH \xrightarrow{t^0} NaNO_3 + \underset{(mùi\ khai)}{NH_3\uparrow} + H_2O$$

- Dung dịch $Fe(NO_3)_2$: Có kết tủa trắng xanh, hoá đỏ trong không khí

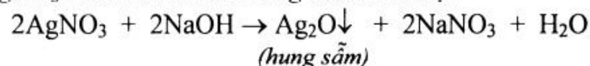


$$Fe(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow \underset{(trắng\ xanh)}{Fe(OH)_2\downarrow} + 2NaNO_3$$



$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow \underset{(nâu\ đỏ)}{4Fe(OH)_3}$$

- Dung dịch $AgNO_3$: Có kết tủa màu hung sẫm xuất hiện

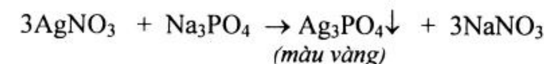


$$2AgNO_3 + 2NaOH \rightarrow \underset{(hung\ sẫm)}{Ag_2O\downarrow} + 2NaNO_3 + H_2O$$

Hai dung dịch KNO_3, HNO_3 không hiện tượng gì.

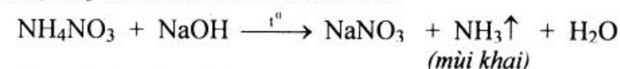
Dùng quỳ tím làm thuốc thử đối với hai dung dịch trên nhận ra HNO_3 vì làm quỳ hoá đỏ. Còn lại là dung dịch KNO_3 không hiện tượng gì.

c) Dùng dung dịch $AgNO_3$ nhận ra dung dịch Na_3PO_4 vì có kết tủa màu vàng xuất hiện.



$$3AgNO_3 + Na_3PO_4 \rightarrow \underset{(màu\ vàng)}{Ag_3PO_4\downarrow} + 3NaNO_3$$

Các dung dịch còn lại cho tác dụng lần lượt với dung dịch NaOH đun nóng. Nhận ra dung dịch NH_4NO_3 vì có khí mùi khai thoát ra.



$$NH_4NO_3 + NaOH \xrightarrow{t^0} NaNO_3 + \underset{(mùi\ khai)}{NH_3\uparrow} + H_2O$$

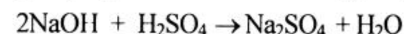
Dùng quỳ tím làm thuốc thử đối với hai dung dịch $NaNO_3$ và HNO_3. Nhận ra dung dịch HNO_3 vì làm quỳ tím hoá đỏ.

Ví dụ 2: Trong phòng thí nghiệm có 5 lọ hóa chất bị mất nhãn đựng 5 dung dịch: Na_2SO_4 ; H_2SO_4 ; NaOH ; $BaCl_2$; $MgCl_2$. Chỉ được dùng phenolphtalein hãy nhận biết 5 lọ đựng 5 dung dịch trên ?

Giải

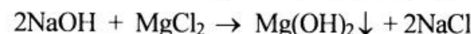
Trích 5 mẫu thử cho vào 5 ống nghiệm, nhỏ phenolphtalein vào, lọ nào làm phenolphtalein chuyển sang màu hồng thì lọ đó dựng NaOH

Trích 4 mẫu thử từ 4 dung dịch còn lại, dùng dung dịch NaOH màu hồng ở trên để nhận biết H_2SO_4. Lọ nào làm mất màu hồng của phenolphtalein đó là H_2SO_4.



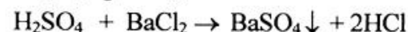
$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

Trích mẫu thử của 3 lọ còn lại: Dùng dd NaOH đã nhận biết được nhỏ vào 3 mẫu thử: lọ nào xuất hiện kết tủa trắng đó là lọ đựng $MgCl_2$:



$$2NaOH + MgCl_2 \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2NaCl$$

Trích mẫu thử 2 lọ còn lại nhỏ H_2SO_4 nhận biết được ở trên vào, lọ nào xuất hiện kết tủa trắng đó là lọ đựng $BaCl_2$:



$$H_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$$

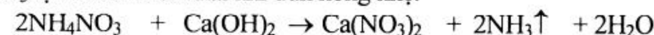
Còn lọ cuối cùng đựng dung dịch Na_2SO_4.

Ví dụ 3: Có 3 gói phân hoá học bị mất nhãn: Kali clorua, amoni nitrat, supephotphat kép. Trong điều kiện ở nông thôn có thể phân biệt được ba gói phân đó không. Viết các phương trình hoá học xảy ra.

Giải

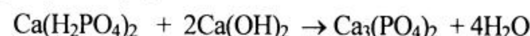
Dùng dung dịch nước vôi trong để phân biệt 3 gói bột đựng 3 mẫu phân trên:

- KCl không phản ứng.
- NH_4NO_3 tạo ra khí mùi khai khi đun nóng nhẹ.



$$2NH_4NO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$$

- Supephotphat kép tạo kết tủa.

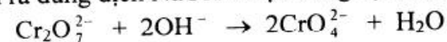


$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 4H_2O$$

Ví dụ 4: Có các lọ chứa hoá chất mất nhãn, mỗi lọ đựng một trong các dung dịch sau: $K_2Cr_2O_7$, $Al(NO_3)_3$, NaCl, $NaNO_3$, $Mg(NO_3)_2$, NaOH. Không dùng thêm thuốc thử nào khác bên ngoài, kể cả dun nóng thì có thể nhận biết được tối đa mấy dung dịch?

Giải

Nhận ra dung dịch $K_2Cr_2O_7$ vì có màu da cam. Cho dung dịch $K_2Cr_2O_7$ vào các dung dịch còn lại nhận ra dung dịch NaOH vì tạo dung dịch có màu vàng.

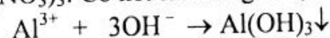


$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + H_2O$$

(màu da cam) *(màu vàng)*

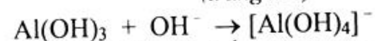
Dùng dung dịch NaOH làm thuốc thử đối với các dung dịch còn lại. Nhận ra :

- Dung dịch $Al(NO_3)_3$: Có kết tủa trắng keo, tan trong NaOH dư.



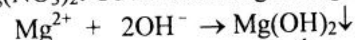
$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$$

(trắng keo)



$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$$

- Dung dịch $Mg(NO_3)_2$: Có kết tủa trắng không tan trong NaOH dư.



$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow$$

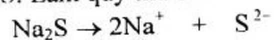
(màu trắng)

Ví dụ 5: Có các lọ mất nhãn, mỗi lọ đựng riêng biệt một trong các dung dịch sau: $Al(NO_3)_3$, Na_2S, $NaNO_3$, $Cu(NO_3)_2$, NH_4NO_3. Chỉ dùng thêm quỳ tím làm thuốc thử và được phép đun nóng. Hãy nhận biết mỗi dung dịch trên, viết các phương trình ion rút gọn (nếu có) để giải thích.

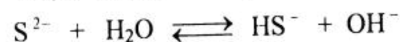
Giải

Dùng quỳ tím làm thuốc thử nhận ra:

- Dung dịch $NaNO_3$: Không làm đổi màu quỳ tím
- Dung dịch Na_2S: Làm quỳ tím hoá xanh

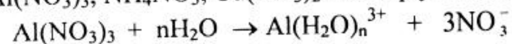


$$Na_2S \rightarrow 2Na^+ + S^{2-}$$

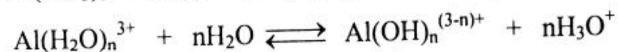


$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$$

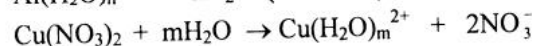
- Dung dịch $Al(NO_3)_3$, NH_4NO_3, $Cu(NO_3)_2$: Làm quỳ tím hoá hồng



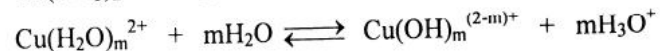
$$Al(NO_3)_3 + nH_2O \rightarrow Al(H_2O)_n^{3+} + 3NO_3^-$$



$$Al(H_2O)_n^{3+} + nH_2O \rightleftharpoons Al(OH)_n^{(3-n)+} + nH_3O^+$$



$$Cu(NO_3)_2 + mH_2O \rightarrow Cu(H_2O)_m^{2+} + 2NO_3^-$$



$$Cu(H_2O)_m^{2+} + mH_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_m^{(2-m)+} + mH_3O^+$$



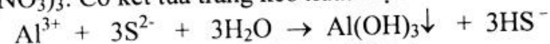
$$NH_4NO_3 \rightarrow NH_4^+ + NO_3^-$$



$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

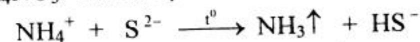
Dùng dung dịch Na_2S làm thuốc thử đối với ba dung dịch trên. Nhận ra:

- Dung dịch $Al(NO_3)_3$: Có kết tủa trắng keo xuất hiện



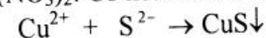
$$Al^{3+} + 3S^{2-} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3HS^-$$

- Dung dịch NH_4NO_3: Có sủi bọt khí thoát ra mùi khai



$$NH_4^+ + S^{2-} \xrightarrow{t^o} NH_3\uparrow + HS^-$$

- Dung dịch $Cu(NO_3)_2$: Có kết tủa màu đen xuất hiện



$$Cu^{2+} + S^{2-} \rightarrow CuS\downarrow$$

DẠNG 4: TÍNH ĐỘ DINH DƯỠNG CỦA PHÂN BÓN HÓA HỌC

Phương pháp: Nắm vững cách tính độ dinh dưỡng của các loại phân bón.

- Độ dinh dưỡng của phân đạm được đánh giá bằng hàm lượng %N trong phân.
- Độ dinh dưỡng của phân lân được đánh giá bằng hàm lượng $\%P_2O_5$ tương ứng với lượng photpho có trong thành phần của nó.
- Độ dinh dưỡng của phân kali được đánh giá bằng hàm lượng $\%K_2O$ tương ứng với lượng kali có trong thành phần của nó.

Ví dụ 1: Một loại phân kali có thành phần chính là KCl (còn lại là các tạp chất không chứa kali) được sản xuất từ quặng xinvinit có độ dinh dưỡng 55%. Tính phần trăm khối lượng của KCl trong loại phân kali đó.

Giải

Độ dinh dưỡng phân kali tính bằng phần trăm khối lượng K_2O. Xét 100 gam phân kali thì có 55 gam $K_2O \Rightarrow n_{K_2O} = \frac{1}{2}n_{KCl} = \frac{55}{94} = 0{,}585$ mol

$$\Rightarrow n_{KCl} = 1{,}17 \text{ mol} \Rightarrow \%m_{KCl} = \frac{74{,}5.1{,}17.100\%}{100} = 87{,}18\%$$

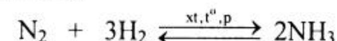
Ví dụ 2: Một loại phân supephotphat kép có chứa 69,62% muối canxi đihiđrophotphat, còn lại gồm các chất không chứa photpho. Tính độ dinh dưỡng của loại phân lân này.

Giải

Coi khối lượng của phân lân là 100 gam ⇒ Khối lượng $Ca(H_2PO_4)_2$ là 69,62 gam ứng với $n_P = \frac{69{,}62}{117}$ mol

$$\Rightarrow n_{P_2O_5} = \frac{1}{2}n_P = \frac{69{,}62}{234} \text{ mol}$$

Độ dinh dưỡng của loại phân này là



$$\frac{\frac{69{,}62}{234}.142.100\%}{100} = 42{,}25\%$$

DẠNG 5: BÀI TOÁN VỀ NH_3 và NH_4^+

Phương pháp:

- Điều chế NH_3

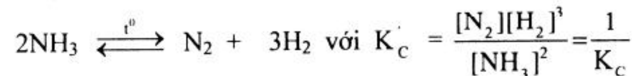
$$N_2 + 3H_2 \xrightleftharpoons{xt, t^o, p} 2NH_3$$

Là phản ứng thuận nghịch với hằng số cân bằng:

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \quad \text{hoặc} \quad K_P = \frac{P^2_{NH_3}}{P_{N_2}.P^3_{H_2}}$$

Hằng số cân bằng của phản ứng không thay đổi nếu nhiệt độ không thay đổi. Khi ta thay đổi nồng độ (thêm hoặc bớt một chất) thì cân bằng chuyển dịch

theo chiều chống lại sự thay đổi đó. Khi đạt đến trạng thái cân bằng mới, các nồng độ mới của N_2, H_2, NH_3 phải thỏa mãn hệ thức K_C, K_P. Ngược lại NH_3 bị nhiệt phân ra N_2 và H_2.



$$2NH_3 \xrightleftharpoons{t^o} N_2 + 3H_2 \quad \text{với } K_C^{'} = \frac{[N_2][H_2]^3}{[NH_3]^2} = \frac{1}{K_C}$$

• Hiệu suất của phản ứng được tính theo lượng chất thiếu (chất hết trước khi tính theo hệ số phương trình phản ứng với giả sử H = 100%). Thí dụ nếu dùng N_2, H_2 theo tỉ lệ mol 1 : 2 (thay vì 1 : 3 theo phương trình hóa học), ta thiếu H_2, hiệu suất được tính theo H_2.

$$H = \frac{n_{H_2 \text{ phản ứng}}.100\%}{n_{H_2 \text{ ban đầu}}}$$

Nếu dùng N_2 và H_2 theo tỉ lệ mol 1 : 4, thiếu N_2, hiệu suất phản ứng tính theo N_2.

$$H = \frac{n_{N_2 \text{ phản ứng}}.100\%}{n_{N_2 \text{ ban đầu}}}$$

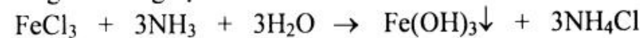
Nếu tỉ lệ mol (hoặc thể tích) ban đầu của H_2 và N_2 là 3 : 1 thì

$$H = 2(1 - \frac{\overline{M}_{\text{trước}}}{\overline{M}_{\text{sau}}}).100\%$$

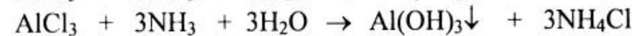
Nếu tỉ lệ mol (hoặc thể tích) ban đầu của H_2 và N_2 là 1 : 1 thì

$$H = 3(1 - \frac{\overline{M}_{\text{trước}}}{\overline{M}_{\text{sau}}}).100\%$$

• Nên nhớ NH_3 là một bazơ nên chỉ phản ứng với axit cho muối NH_4^+, tuyệt nhiên không phản ứng với dung dịch bazơ.



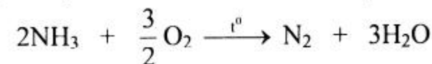
$$FeCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$$



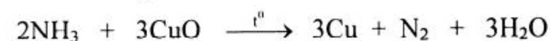
$$AlCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$$

Để tách hết lượng Al^{3+} ra khỏi dung dịch người ta dùng dung dịch NH_3 dư vì $Al(OH)_3$ không tan trong một bazơ yếu như NH_3.

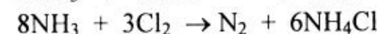
• NH_3 có tính khử, khi bị oxi hóa bởi O_2 hoặc một hợp chất khác sẽ tạo ra N_2 và H_2O:



$$2NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \xrightarrow{t^o} N_2 + 3H_2O$$

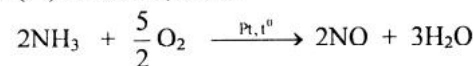


$$2NH_3 + 3CuO \xrightarrow{t^o} 3Cu + N_2 + 3H_2O$$



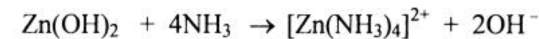
$$8NH_3 + 3Cl_2 \rightarrow N_2 + 6NH_4Cl$$

Khi có xúc tác (Pt) ta thu được NO:

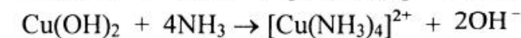


$$2NH_3 + \frac{5}{2}O_2 \xrightarrow{Pt,\, t^o} 2NO + 3H_2O$$

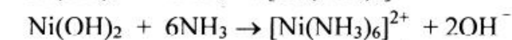
• Dung dịch NH_3 có khả năng hòa tan hiđroxit hay muối ít tan của một số kim loại như Ag, Cu, Zn,... tạo thành các dung dịch phức chất.



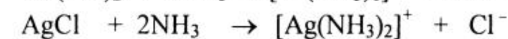
$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$



$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$



$$Ni(OH)_2 + 6NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^-$$



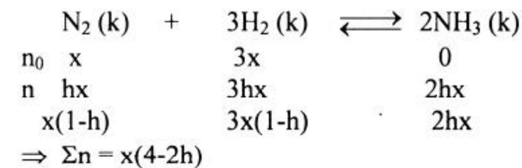
$$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

Ví dụ 1: Xét phản ứng tổng hợp amoniac : N_2 (k) + $3H_2$ (k) $\rightleftharpoons$ $2NH_3$ (k)

Ở 450°C hằng số cân bằng của phản ứng này là $K_P = 1,5.10^{-5}$. Tính hiệu suất phản ứng tổng hợp NH_3 nếu ban đầu trộn N_2 và H_2 theo tỉ lệ 1 : 3 về thể tích và áp suất hệ bằng 500 atm.

Giải

Gọi x và h lần lượt là số mol ban đầu của N_2 và hiệu suất phản ứng.



	N_2 (k) +	$3H_2$ (k) $\rightleftharpoons$	$2NH_3$ (k)
n_0	x	3x	0
n	hx	3hx	2hx
	x(1-h)	3x(1-h)	2hx

$\Rightarrow \Sigma n = x(4-2h)$

$$K_P = \frac{P^2_{NH_3}}{P_{N_2}.P^3_{H_2}} = \frac{\left(\frac{2xh}{x(4-2h)}P\right)^2}{\left(\frac{x(1-h)}{x(4-2h)}P\right)\left(\frac{3x(1-h)}{x(4-2h)}P\right)^3}$$

$\Rightarrow 14,1h^2 - 28,2h + 10,1 = 0$ với $h \le 1$

$\Rightarrow h = 0,467$, vậy hiệu suất phản ứng bằng 46,7%.

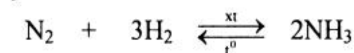
Ví dụ 2: Cho hỗn hợp khí N_2 và H_2 vào bình kín dung tích không đổi (không chứa không khí), có chứa sẵn chất xúc tác. Sau khi nung nóng bình một thời gian rồi đưa về nhiệt độ ban đầu, thấy áp suất trong bình giảm 33,33% so với áp suất ban đầu. Tỉ khối của hỗn hợp khí thu được sau phản ứng so với H_2 là 8. Tính hiệu suất phản ứng tổng hợp NH_3.

Giải

Vì hiệu suất phản ứng không phụ thuộc vào số mol ban đầu của hỗn hợp khí N_2 và H_2 nên để đơn giản ta coi $n_{hh\ khí}$ ban đầu = 1 mol. Đặt a, b lần lượt là số mol N_2 và H_2 ban đầu. Ta có:

$$n_t = a + b = 1 \qquad (1)$$

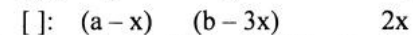
Phản ứng tổng hợp NH_3:



$$N_2 + 3H_2 \underset{t^o}{\overset{xt}{\rightleftharpoons}} 2NH_3$$



Bđ: a b 0



[ ]: (a – x) (b – 3x) 2x

$\Rightarrow n_S = (a - x) + (b - 3x) + 2x = (a + b) - 2x = 1 - 2x$

Ở V, T = const:

$$\frac{P_S}{P_t} = \frac{n_S}{n_t} \Rightarrow \frac{(1-0,3333)}{1} = \frac{1-2x}{1} \Rightarrow x = \frac{1}{6} \Rightarrow n_s = \frac{2}{3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m_t = m_S = \frac{2}{3}.16 = \frac{32}{3} \text{ gam hay } 28a + 2b = \frac{32}{3} \ (2)$$

Giải hệ (1), (2) ta được: $a = \frac{1}{3}$mol ; $b = \frac{2}{3}$mol

Vì $n_{N_2} > \frac{n_{H_2}}{3}$ nên tính hiệu suất phản ứng theo số mol H_2.

$$\frac{3.\frac{1}{6}}{\frac{2}{3}}.100\% = 75\%$$

Ví dụ 3: Cho 2 mol N_2 và 8 mol H_2 vào bình kín có dung tích 2 lít, sau khi phản ứng: $N_2(k) + 3H_2(k) \rightleftharpoons 2NH_3(k)$

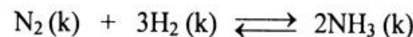
Đạt trạng thái cân bằng, đưa nhiệt độ về nhiệt độ ban đầu, thì áp suất trong bình bằng 0,9 lần áp suất đầu. Tính K_C của phản ứng tổng hợp NH_3.

Giải

Tổng số mol ban đầu trong bình kín: $\Sigma n_{\text{ban đầu}} = 2 + 8 = 10$ mol

Trong cùng điều kiện t^0 và V:

$$\frac{P_{\text{ban đầu}}}{P_{\text{sau}}} = \frac{n_{\text{ban đầu}}}{n_{\text{sau}}} \Leftrightarrow \frac{1}{0,9} = \frac{10}{n_{\text{sau}}} \Rightarrow n_{\text{sau}} = 9 \text{ mol}$$



$$N_2(k) + 3H_2(k) \rightleftharpoons 2NH_3(k)$$

	N_2	$3H_2$	$2NH_3$
Ban đầu:	2	8	
Phản ứng:	x	3x	2x
Cân bằng:	2 - x	8 - 3x	

$\Rightarrow n_{sau} = 2 - x + 8 - 3x + 2x = 10 - 2x = 9 \Rightarrow x = 0,5$ mol

$$\Rightarrow [N_2] = \frac{2-0,5}{2} = 0,75M; [H_2] = \frac{8-3.0,5}{2} = 3,25M; [NH_3] = \frac{2.0,5}{2} = 0,5M$$

$$\Rightarrow K_C = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]} = \frac{(0,5)^2}{(0.75).(3,25)^3} = 9,71.10^{-3}$$

Ví dụ 4: Hỗn hợp khí X gồm N_2 và H_2 có tỉ khối so với He bằng 1,8. Đun nóng X một thời gian trong bình kín (có bột Fe làm xúc tác), thu được hỗn hợp khí Y có tỉ khối so với He bằng 2. Hiệu suất của phản ứng tổng hợp NH_3 là

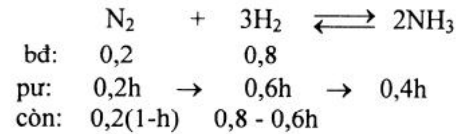
A. 50%. **B.** 36%. **C.** 40%. **D.** 25%.

(Đề thi tuyển sinh Đại học năm 2010-Khối A)

Giải

Coi $n_X = 1$ mol $\Rightarrow m_X = m_Y = 7,2$ gam

Đặt n_{N_2} bđ = x mol $\rightarrow n_{H_2}$ bđ = (1 - x) mol $\rightarrow 28x + 2(1-x) = 7,2 \rightarrow x = 0,2$ mol



$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

	N_2	$3H_2$	$2NH_3$
bđ:	0,2	0,8	
pư:	0,2h →	0,6h →	0,4h
còn:	0,2(1-h)	0,8 - 0,6h	

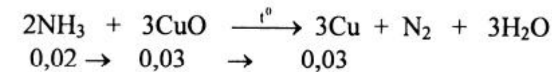
$$\Rightarrow n_Y = 1 - 0,4h = \frac{7,2}{8} \Rightarrow h = 0,25 \ (25\%) \Rightarrow \text{Đáp án D}$$

Ví dụ 5: Cho 0,448 lít khí NH_3 (đktc) đi qua ống sứ đựng 16 gam CuO nung nóng, thu được chất rắn X (giả sử phản ứng xảy ra hoàn toàn). Phần trăm khối lượng của Cu trong X là

A. 12,37%. **B.** 87,63%. **C.** 14,12%. **D.** 85,88%.

(Đề thi tuyển sinh Đại học năm 2010-Khối A)

Giải



$$2NH_3 + 3CuO \xrightarrow{t^0} 3Cu + N_2 + 3H_2O$$

$$0,02 \rightarrow 0,03 \rightarrow 0,03$$

$$\%m_{Cu} = \frac{64.0,03.100}{16-16.0,03} = 12,37\%$$

$\Rightarrow$ Đáp án A

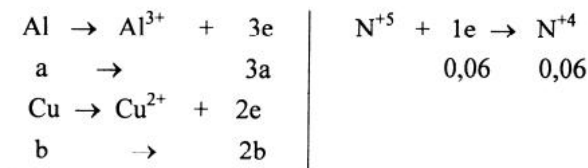
Ví dụ 6: Hòa tan hoàn toàn 1,23 gam hỗn hợp X gồm Cu và Al vào dung dịch HNO_3 đặc, nóng thu được 1,344 lít khí NO_2 (sản phẩm khử duy nhất, ở đktc) và dung dịch Y. Sục từ từ khí NH_3 (dư) vào dung dịch Y, sau khi phản ứng xảy ra hoàn toàn thu được m gam kết tủa. Phần trăm về khối lượng của Cu trong hỗn hợp X và giá trị của m lần lượt là

A. 78,05% và 0,78. **B.** 21,95% và 2,25.

C. 78,05% và 2,25. **D.** 21,95% và 0,78.

(Đề thi tuyển sinh Đại học năm 2009 -Khối B)

Giải



$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$	$N^{+5} + 1e \rightarrow N^{+4}$
a → 3a	0,06 0,06
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$	
b → 2b	

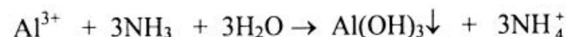
Ta có hệ:

$$\begin{cases} 3a + 2b = 0,06 \\ 27a + 64b = 1,23 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0,01 \text{(mol)} \\ b = 0,015 \text{(mol)} \end{cases}$$

$\Rightarrow \%Cu = \dfrac{64.0,015.100}{1,23} = 78,05\%$ (loại A, C)



$Cu^{2+} + 6NH_3 + 2H_2O \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 2NH_4^+$



$Al^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$

0,01 $\rightarrow$ 0,01

$\Rightarrow$ m = 78.0,01 = 0,78 gam $\Rightarrow$ Đáp án A

DẠNG 6: BÀI TOÁN AXIT HNO_3

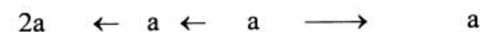
Phương pháp:

- HNO_3 là một axit mạnh và có tính oxi hóa mạnh nên khi phản ứng với kim loại, hay một hợp chất có tính khử như FeO, Fe_3O_4, $Fe(OH)_2$, FeS, … cho muối nitrat của kim loại có số oxi hóa cao và các sản phẩm khử NO_2, NO, N_2O, N_2 hay NH_3 tùy theo tính khử của chất khử và nồng độ của dung dịch axit. Thông thường sắt và các hợp chất của sắt khi tác dụng với HNO_3 ở nồng độ đặc thì giải phóng khí NO_2 và nồng độ loãng thì giải phóng khí NO. Chú ý nếu axit HNO_3 hết mà Fe còn dư thì sẽ xảy ra phản ứng khử muối sắt (III) thành sắt (II).
- Trong trường hợp sản phẩm khử là NH_3 thì do có phản ứng với HNO_3 tạo ra muối NH_4NO_3 nên không có khí thoát ra.
- Nếu bài toán cho hỗn hợp nhiều chất khử tác dụng với dung dịch HNO_3 cho nhiều sản phẩm khử khác nhau của N^{+5} thì nên sử dụng phương pháp bảo toàn electron hay phương pháp ion - electron hoặc phương pháp quy đổi để giải.
- Cách tính nhanh số mol anion NO_3^- tạo muối và HNO_3 tham gia phản ứng.

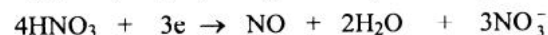
Không phụ thuộc vào số lượng của các kim loại ta luôn có các bán phản ứng khử:



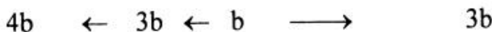
$2HNO_3 + 1e \rightarrow NO_2 + H_2O + NO_3^-$



2a $\leftarrow$ a $\leftarrow$ a $\longrightarrow$ a



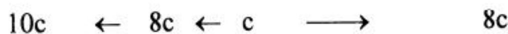
$4HNO_3 + 3e \rightarrow NO + 2H_2O + 3NO_3^-$



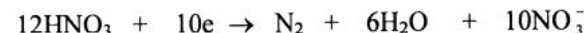
4b $\leftarrow$ 3b $\leftarrow$ b $\longrightarrow$ 3b



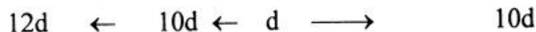
$10HNO_3 + 8e \rightarrow N_2O + 5H_2O + 8NO_3^-$



10c $\leftarrow$ 8c $\leftarrow$ c $\longrightarrow$ 8c



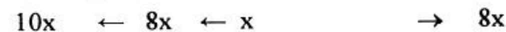
$12HNO_3 + 10e \rightarrow N_2 + 6H_2O + 10NO_3^-$



12d $\leftarrow$ 10d $\leftarrow$ d $\longrightarrow$ 10d



$10HNO_3 + 8e \rightarrow NH_4NO_3 + 3H_2O + 8NO_3^-$



10x $\leftarrow$ 8x $\leftarrow$ x $\rightarrow$ 8x

$\Rightarrow n_{NO_3^-}$ tạo muối với cation kim loại = $n_{NO_2} + 3n_{NO} + 8n_{N_2O} + 10n_{N_2} + 8n_{NH_4NO_3}$

$\Rightarrow m_{muối} = m_{kl} + 62(n_{NO_2} + 3n_{NO} + 8n_{N_2O} + 10n_{N_2} + 8n_{NH_4NO_3}) + 80.n_{NH_4NO_3}$

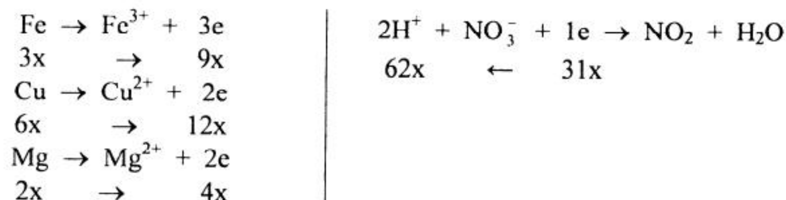
$= m_{kl} + 62(n_{NO_2} + 3n_{NO} + 8n_{N_2O} + 10n_{N_2}) + 576.n_{NH_4NO_3}$

$\Rightarrow n_{HNO_3}$ phản ứng $= 2n_{NO_2} + 4n_{NO} + 10n_{N_2O} + 12n_{N_2} + 10n_{NH_4NO_3}$

Chú ý: - Không sử dụng công thức trên để tính số mol axit phản ứng và số mol anion tạo muối nếu hỗn hợp ban đầu không phải hoàn toàn là kim loại.

- Nếu hỗn hợp ban đầu không phải hoàn toàn là kim loại thì quy hỗn hợp ban đầu về các nguyên tố (hoặc đơn chất) rồi giải tương tự như trên. *Thí dụ :* Hoà tan hết x mol mỗi chất: FeS, FeS_2, Fe, CuS, Cu_2S, Cu, MgS, Mg vào dung dịch HNO_3 đặc, nóng dư. Tính số mol HNO_3 phản ứng theo x. Biết sản phẩm khử của N^{+5} là NO_2 duy nhất.

Khi đó ta quy hỗn hợp về Fe, Cu, Mg, S



$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$

3x $\rightarrow$ 9x

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$

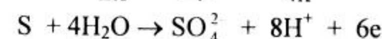
6x $\rightarrow$ 12x

$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$

2x $\rightarrow$ 4x

$2H^+ + NO_3^- + 1e \rightarrow NO_2 + H_2O$

62x $\leftarrow$ 31x



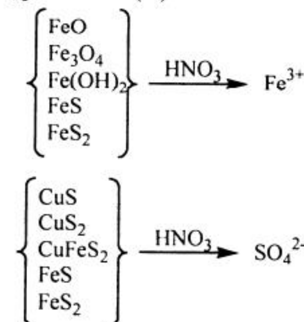
$S + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e$



6x $\rightarrow$ 48x $\rightarrow$ 6x

$\Rightarrow n_{HNO_3}$ phản ứng = 62x - 48x = 14x mol

- Các hợp chất sắt (II) và muối sunfua :



$\{FeO, Fe_3O_4, Fe(OH)_2, FeS, FeS_2\} \xrightarrow{HNO_3} Fe^{3+}$

$\{CuS, CuS_2, CuFeS_2, FeS, FeS_2\} \xrightarrow{HNO_3} SO_4^{2-}$

Ví dụ 1: Hòa tan hết 10,64 gam Cu bằng 200ml dung dịch HNO_3 3M được dung dịch A (không chứa NH_4NO_3). Thêm 400ml dung dịch NaOH 1M vào A. Lọc bỏ kết tủa, cô cạn dung dịch rồi nung chất rắn đến khối lượng không đổi thu được 26,44 gam chất rắn.

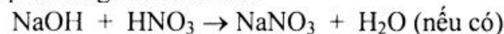
a) Tính số mol Cu đã phản ứng với HNO_3.

b) Cho biết sản phẩm khử của N^{+5} trong phản ứng của HNO_3 với Cu.

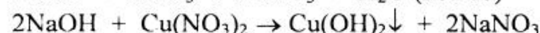
Giải

a) Ta có: $n_{Na^+} = n_{NaOH}$ ban đầu $= 0,4$ mol; $n_{Cu(NO_3)_2}$ ban đầu $= n_{Cu} = 0,16$ mol

Khi cho A phản ứng với NaOH thì

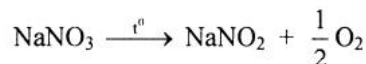


$NaOH + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$ (nếu có)



$2NaOH + Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$

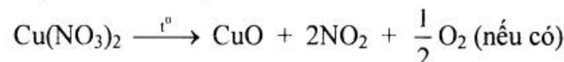
Nếu NaOH hết, $Cu(NO_3)_2$ vừa hết hoặc còn $\Rightarrow n_{NaNO_3} = n_{NaOH}$ ban đầu = 0,4 mol



$$NaNO_3 \xrightarrow{t^o} NaNO_2 + \frac{1}{2}O_2$$



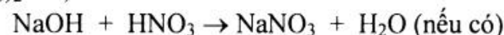
$0,4 \rightarrow \quad 0,4$



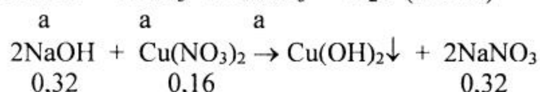
$$Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{t^o} CuO + 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2 \text{ (nếu có)}$$

$\Rightarrow m_{CR} > m_{NaNO_2} = 69.0,4 = 27,6$ gam $> 26,44$ gam (loại!)

Nếu $Cu(NO_3)_2$ hết, NaOH còn



$NaOH + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$ (nếu có)



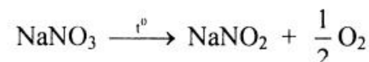
$a \quad a \quad a$

$2NaOH + Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$

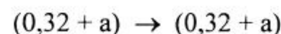
$0,32 \quad 0,16 \quad 0,32$

$\Rightarrow n_{NaOH}$ còn $= 0,4 - (a + 0,32) = (0,08 - a)$ mol; $n_{NaNO_3} = (a + 0,32)$ mol

Nung chất rắn: NaOH không bị nhiệt phân



$$NaNO_3 \xrightarrow{t^o} NaNO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

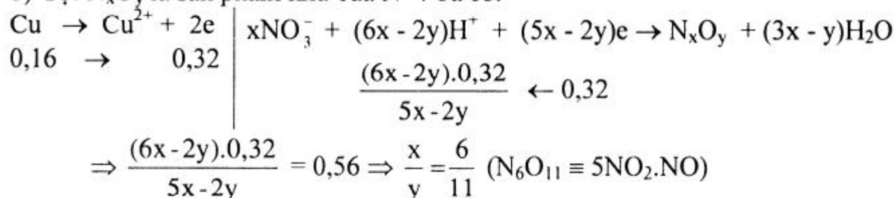


$(0,32 + a) \rightarrow (0,32 + a)$

$\Rightarrow m_{CR} = 40(0,08 - a) + 69(0,32 + a) = 26,44 \Rightarrow a = 0,04$ mol

$\Rightarrow n_{HNO_3}$ phản ứng với $HNO_3 = 0,6 - 0,04 = 0,56$ mol

b) Gọi N_xO_y là sản phẩm khử của N^{+5}. Ta có:



$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$ | $xNO_3^- + (6x - 2y)H^+ + (5x - 2y)e \rightarrow N_xO_y + (3x - y)H_2O$

$0,16 \rightarrow \quad 0,32$ | $\frac{(6x-2y).0,32}{5x-2y} \leftarrow 0,32$

$$\Rightarrow \frac{(6x-2y).0,32}{5x-2y} = 0,56 \Rightarrow \frac{x}{y} = \frac{6}{11} \quad (N_6O_{11} \equiv 5NO_2.NO)$$

$\Rightarrow$ Vậy sản phẩm khử của N^{+5} là NO_2 và NO.

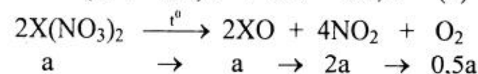
Ví dụ 2: Cho 22,2 gam hỗn hợp **A** gồm kim loại **X** (hoá trị II không đổi) và muối nitrat của nó vào bình kín không chứa không khí, rồi nung bình đến nhiệt độ cao để các phản ứng xảy ra hoàn toàn, thu được chất rắn **Y** gồm kim loại và oxit kim loại. Chia **Y** thành hai phần bằng nhau. Phần 1 phản ứng vừa đủ với 500ml dung dịch HNO_3 0,6M, thoát ra khí NO (sản phẩm khử duy nhất). Phần 2 tác dụng với dung dịch H_2SO_4 loãng dư, kết thúc phản ứng thấy lượng H_2SO_4 đã phản ứng là 0,05 mol. Xác định kim loại **X** và tính phần trăm khối lượng của mỗi chất trong **Y**.

Giải

n_{HNO_3} ban đầu $= 0,5.0,6 = 0,3$ mol; $n_{H_2SO_4}$ ban đầu $= 0,25.0,2 = 0,05$ mol

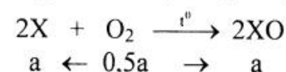
Gọi a, b lần lượt là số mol $X(NO_3)_2$ và X ban đầu. Ta có:

$(X + 124)a + Xb = 22,2 \quad (1)$



$$2X(NO_3)_2 \xrightarrow{t^o} 2XO + 4NO_2 + O_2$$

$a \rightarrow a \rightarrow 2a \rightarrow 0,5a$

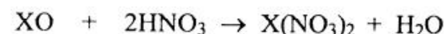


$$2X + O_2 \xrightarrow{t^o} 2XO$$

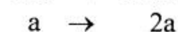
$a \leftarrow 0,5a \rightarrow a$

$\Rightarrow n_X$ còn $= (b - a)$

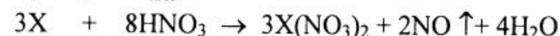
• Phần 1:



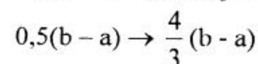
$XO + 2HNO_3 \rightarrow X(NO_3)_2 + H_2O$



$a \rightarrow 2a$



$3X + 8HNO_3 \rightarrow 3X(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$

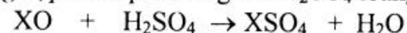


$0,5(b - a) \rightarrow \frac{4}{3}(b - a)$

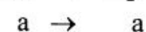
$$\Rightarrow n_{HNO_3} = 2a + \frac{4}{3}(b - a) = 0,3 \Rightarrow 2b + a = 0,45 \quad (2)$$

• Phần 2: Xét hai trường hợp:

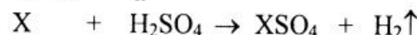
- *Trường hợp 1:* X phản ứng với H_2SO_4 loãng



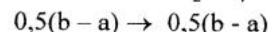
$XO + H_2SO_4 \rightarrow XSO_4 + H_2O$



$a \rightarrow a$



$X + H_2SO_4 \rightarrow XSO_4 + H_2\uparrow$

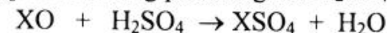


$0,5(b - a) \rightarrow 0,5(b - a)$

$\Rightarrow n_{H_2SO_4} = a + 0,5(b - a) = 0,05 \Rightarrow a + b = 0,1 \quad (3)$

Từ (2) và (3) $\Rightarrow a = -0,25$ mol < 0 (loại)

- *Trường hợp 2:* X không phản ứng với H_2SO_4 loãng



$XO + H_2SO_4 \rightarrow XSO_4 + H_2O$



$a \rightarrow a$

$\Rightarrow n_{H_2SO_4} = a = 0,05$ mol $\Rightarrow b = 0,2$ mol. Kết hợp (1) ta có:

$(X + 124).0,05 + X.0,2 = 22,2 \Rightarrow X = 64$ (Cu)

Y gồm: 0,1 mol CuO và 0,15 mol Cu

Phần trăm khối lượng mỗi chất trong Y là

$$\%CuO = \frac{80.0,1.100}{80.0,1 + 64.0,15} = 45,45\%$$

$\Rightarrow \%Cu = 100\% - 45,45\% = 54,55\%$

Ví dụ 3: Chia 42,72 gam hỗn hợp **X** gồm Fe_3O_4, Fe_2O_3, FeO, CuO, Cu và Fe thành hai phần bằng nhau. Phần 1 tác dụng với lượng dư khí CO đun nóng, kết thúc các phản ứng thu được chất rắn khan có khối lượng giảm 3,36 gam so với khối lượng phần 1. Cho phần 2 tác dụng hết với 200 gam dung dịch HNO_3 31,5%, sau khi kết thúc các phản ứng thu được dung dịch **Y** và 2,464 lít khí NO (sản phẩm khử duy nhất, đktc).

a) Tính số mol HNO_3 đã phản ứng.

b) Dung dịch **Y** hoà tan tối đa bao nhiêu gam Cu. Biết sản phẩm khử của N^{+5} là N^{+2} duy nhất.

c) Cho **Y** tác dụng với lượng dư dung dịch NH_3. Tính khối lượng kết tủa thu được sau khi kết thúc các phản ứng.

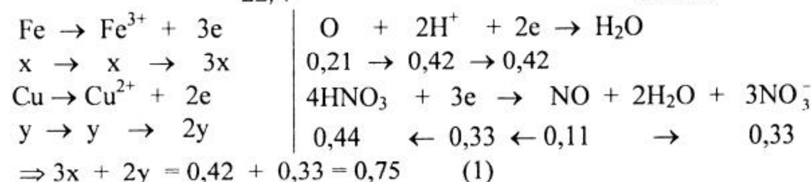
Giải

a) Quy X về Fe, Cu và O.

• Phần 1 + CO, t^0:

$\Rightarrow n_O$ (trong mỗi phần) $= \dfrac{3,36}{16} = 0,21\,mol$

• Phần 2 + HNO_3: $n_{NO} = \dfrac{2,464}{22,4} = 0,11\,mol$; n_{HNO_3} ban đầu $= \dfrac{200.31,5}{63.100} = 1\,mol$



$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$	$O + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$
$x \rightarrow x \rightarrow 3x$	$0,21 \rightarrow 0,42 \rightarrow 0,42$
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$	$4HNO_3 + 3e \rightarrow NO + 2H_2O + 3NO_3^-$
$y \rightarrow y \rightarrow 2y$	$0,44 \leftarrow 0,33 \leftarrow 0,11 \rightarrow 0,33$

$\Rightarrow 3x + 2y = 0,42 + 0,33 = 0,75$ (1)

Mặt khác:

$56x + 64y = 21,36 - 16.0,21 = 18$ (2)

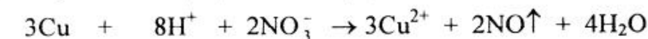
Giải hệ (1), (2) ta được:

$$\begin{cases} x = 0,15\,mol \\ y = 0,15\,mol \end{cases}$$

$\Rightarrow n_{HNO_3}$ phản ứng $= 0,42 + 0,44 = 0,86$ mol $\Rightarrow n_{H^+}$ còn $= 1 - 0,86 = 0,14$ mol;

$n_{NO_3^-}$ còn $= 1 - 0,11 = 0,89$ mol

b) Dung dịch Y gồm: 0,15 mol Fe^{3+}; 0,15 mol Cu^{2+}; 0,14 mol H^+ và 0,89 mol NO_3^-.



$3Cu + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$

$0,0525 \leftarrow 0,14$



$Cu + 2Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+}$

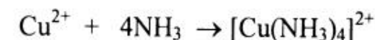
$0,075 \leftarrow 0,15$

$\Rightarrow m_{Cu} = (0,0525 + 0,075).64 = 8,16$ gam

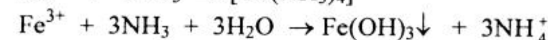
c) Y + NH_3 dư:



$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$



$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$



$Fe^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$

$0,15 \rightarrow 0,15$

$\Rightarrow m_{kết\ tủa} = 107.0,15 = 16,05$ gam

Ví dụ 4: Cho Al tới dư vào dung dịch chứa HCl và 0,1 mol $NaNO_3$. Sau khi kết thúc các phản ứng thu được dung dịch X chứa m gam muối; 0,1 mol hỗn hợp khí Y gồm hai khí không màu, trong đó có một khí hóa nâu trong không khí. Tỉ khối của Y so với H_2 là 11,5. Tính giá trị của m.

Giải

$\overline{M}_Y = 11,5.2 = 23 \Rightarrow$ B chứa H_2. Khí không màu hóa nâu trong không khí là NO

$\Rightarrow$ Y gồm NO và H_2.

Gọi x, y lần lượt là số mol H_2 và NO. Ta có:

$$\begin{cases} x + y = 0,1 \\ 2x + 30y = 0,1.11,5.2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,025\,mol \\ y = 0,075\,mol \end{cases}$$

Vì có khí H_2 thoát ra và Al dư $\Rightarrow H^+$ và NO_3^- hết $\Rightarrow$ Muối thu được là muối clorua

Do $n_{NO_3^-}$ ban đầu $> n_{NO} \Rightarrow$ A chứa muối NH_4^+.

Theo bảo toàn nguyên tố N $\Rightarrow n_{NH_4^+} = 0,1 - 0,075 = 0,025$ mol.

Theo bảo toàn số mol electron:

$3n_{Al}$ phản ứng $= 3n_{NO} + 8n_{NH_4^+} + 2n_{H_2} = 0,475$

$\Rightarrow n_{Al}$ phản ứng $= n_{Al^{3+}} = \dfrac{0,475}{3}$ mol

$\Rightarrow m_{muối} = m_{AlCl_3} + m_{NH_4Cl} + m_{NaCl} = 133,5.\dfrac{0,475}{3} + 53,5.0,025 + 58,5.0,1$

$= 28,325$ gam

Ví dụ 5: Cho 1,82 gam hỗn hợp bột X gồm Cu và Ag (tỉ lệ số mol tương ứng 4 : 1) vào 30ml dung dịch gồm H_2SO_4 0,5M và HNO_3 2M, sau khi các phản ứng xảy ra hoàn toàn, thu được a mol khí NO (sản phẩm khử duy nhất của N^{+5}). Trộn a mol NO trên với 0,1 mol O2 thu được hỗn hợp khí Y. Cho toàn bộ Y tác dụng với H_2O, thu được 150 ml dung dịch có pH = z. Giá trị của z là

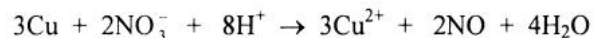
A. 2. **B.** 4. **C.** 3. **D.** 1.

(Đề thi tuyển sinh Đại học năm 2011-Khối B)

Giải

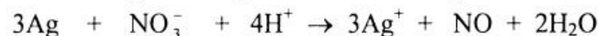
$n_{Ag} = \dfrac{1,82}{4.64 + 108} = 0,005$ (mol)

$\Rightarrow n_{Cu} = 0,02$ (mol) ; $n_{H^+} = 0,03 + 0,06 = 0,09$ (mol) ; $n_{NO_3^-} = 0,06$ (mol).



$3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$

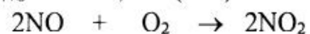
$0,02 \rightarrow \frac{0,04}{3} \rightarrow \frac{0,16}{3} \qquad \rightarrow \qquad \frac{0,04}{3}$



$3Ag + NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 3Ag^+ + NO + 2H_2O$

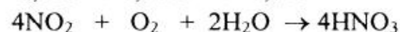
$0,005 \rightarrow \frac{0,005}{3} \rightarrow \frac{0,02}{3} \qquad \rightarrow \qquad \frac{0,005}{3}$

$\Rightarrow \sum n_{NO} = a = 0,015$ (mol)



$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

$0,015 \rightarrow 0,0075 \rightarrow 0,015$



$4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$

$0,015 \qquad \rightarrow \qquad 0,015$

$\Rightarrow C_{M\,HNO_3} = \frac{0,015}{0,15} = 0,1M \rightarrow pH = 1 \Rightarrow$ Đáp án D

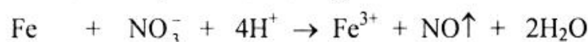
Ví dụ 6: Cho m gam bột Fe vào 800ml dung dịch hỗn hợp gồm $Cu(NO_3)_2$ 0,2M và H_2SO_4 0,25M. Sau khi các phản ứng xảy ra hoàn toàn, thu được 0,6m gam hỗn hợp bột kim loại và V lít khí NO (sản phẩm khử duy nhất, đktc). Giá trị của m và V lần lượt là

A. 10,8 và 4,48 **B.** 10,8 và 2,24
C. 17,8 và 2,24 **D.** 17,8 và 4,48

(Đề thi tuyển sinh Đại học năm 2009-Khối B)

Giải

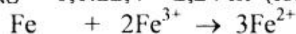
$n_{NO_3^-} = 0,32(mol); n_{H^+} = 0,4(mol); n_{Cu^{2+}} = 0,16(mol)$



$Fe + NO_3^- + 4H^+ \rightarrow Fe^{3+} + NO\uparrow + 2H_2O$

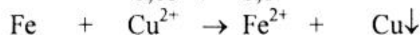
$0,1 \leftarrow \quad 0,1 \leftarrow 0,4 \rightarrow 0,1 \rightarrow 0,1$

$\Rightarrow V_{NO} = 0,1.22,4 = 2,24$ lít (loại A, D)



$Fe + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+}$

$0,05 \leftarrow 0,1$



$Fe + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu\downarrow$

$0,16 \leftarrow 0,16 \qquad \rightarrow \qquad 0,16$

$\Rightarrow m - 56(0,1 + 0,05 + 0,16) + 64.0,16 = 0,6m$

$\Rightarrow m = 17,8$ gam $\Rightarrow$ Đáp án C

Ví dụ 7: Cho 6,72 gam Fe vào 400ml dung dịch HNO_3 1M, đến khi phản ứng xảy ra hoàn toàn, thu được khí NO (sản phẩm khử duy nhất) và dung dịch X. Dung dịch X có thể hoà tan tối đa m gam Cu. Giá trị của m là

A. 1,92. **B.** 3,20. **C.** 0,64. **D.** 3,84.

(Đề thi tuyển sinh Đại học năm 2009-Khối A)

Giải

$n_{Fe} = \frac{6,72}{56} = 0,12(mol); n_{H^+} = n_{NO_3^-} = n_{HNO_3} = 0,4(mol)$

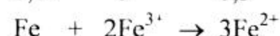


$Fe + 4H^+ + NO_3^- \rightarrow Fe^{3+} + NO\uparrow + 2H_2O$

bđ: 0,12 0,4 0,4

pư: $0,1 \leftarrow 0,4 \rightarrow 0,1 \rightarrow 0,1$

còn: 0,02 0 0,3



$Fe + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+}$

$0,02 \rightarrow 0,04$



$Cu + 2Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+}$

$0,03 \leftarrow 0,06$

$\Rightarrow m = 0,03.64 = 1,92$ gam $\Rightarrow$ Đáp án A

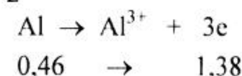
Ví dụ 8: Hoà tan hoàn toàn 12,42 gam Al bằng dung dịch HNO_3 loãng (dư), thu được dung dịch X và 1,344 lít (ở đktc) hỗn hợp khí Y gồm hai khí là N_2O và N_2. Tỉ khối của hỗn hợp khí Y so với khí H_2 là 18. Cô cạn dung dịch X, thu được m gam chất rắn khan. Giá trị của m là

A. 38,34 **B.** 34,08 **C.** 106,38 **D.** 97,98

(Đề thi tuyển sinh Đại học năm 2009-Khối A)

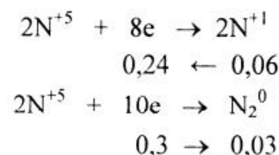
Giải

$\overline{M}_Y = \frac{44 + 28}{2} = 2.18 = 36 \Rightarrow n_{N_2O} = n_{N_2} = 0,03(mol)$



$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$

$0,46 \rightarrow 1,38$



$2N^{+5} + 8e \rightarrow 2N^{+1}$

$0,24 \leftarrow 0,06$

$2N^{+5} + 10e \rightarrow N_2^0$

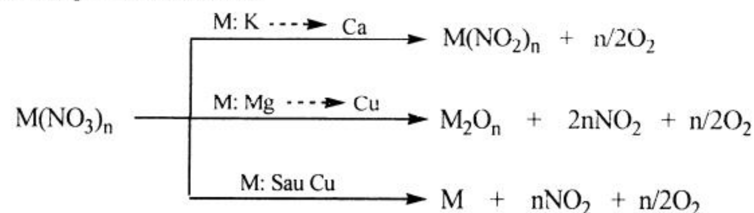
$0,3 \rightarrow 0,03$

Vì $\sum n_e$ (nhường) = 1,38 mol > $\sum n_e$ (nhận) = 0,54 mol → Có muối NH_4NO_3 tạo thành $\Rightarrow m_{muối} > m_{Al(NO_3)_3} = 97,98$ gam $\Rightarrow$ Đáp án C

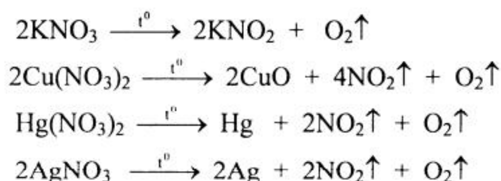
DẠNG 7: BÀI TOÁN VỀ MUỐI NITRAT – BÀI TOÁN AXIT HNO_3

Phương pháp:

- Nhiệt phân muối nitrat:

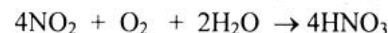


Nếu không xác định được muối nitrat thì thuộc khoảng nào thì phải xét cả 3 trường hợp. Trường hợp đúng sẽ cho ta một khối lượng mol nguyên tử kim loại phù hợp với bảng tuần hoàn. *Thí dụ :*



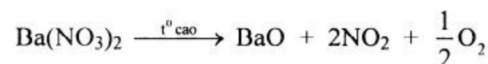
$$2KNO_3 \xrightarrow{t^o} 2KNO_2 + O_2\uparrow$$
$$2Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{t^o} 2CuO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$
$$Hg(NO_3)_2 \xrightarrow{t^o} Hg + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$
$$2AgNO_3 \xrightarrow{t^o} 2Ag + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Hỗn hợp khí thu được gồm NO_2, O_2 cho phản ứng với nước tạo axit HNO_3

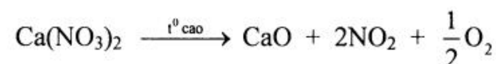


$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$$

• Với $Ba(NO_3)_2$ và $Ca(NO_3)_2$ nếu nung ở nhiệt độ cao thì sẽ sinh ra oxit kim loại.

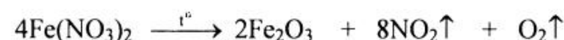


$$Ba(NO_3)_2 \xrightarrow{t^o cao} BaO + 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$$



$$Ca(NO_3)_2 \xrightarrow{t^o cao} CaO + 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

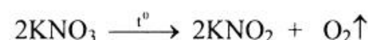
• Nhiệt phân muối $Fe(NO_3)_2$ tạo ra Fe_2O_3



$$4Fe(NO_3)_2 \xrightarrow{t^o} 2Fe_2O_3 + 8NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

• Nhiệt phân hỗn hợp gồm muối nitrat và kim loại thì oxi sinh ra có thể tác dụng với kim loại tự do tạo oxit kim loại.

Thí dụ : Nhiệt phân hỗn hợp KNO_3 + Cu :

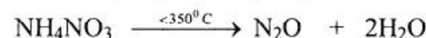


$$2KNO_3 \xrightarrow{t^o} 2KNO_2 + O_2\uparrow$$

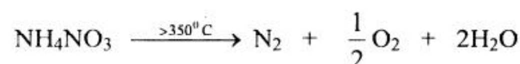


$$2Cu + O_2 \xrightarrow{t^o} 2CuO$$

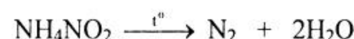
• Đối với muối NH_4NO_3 và NH_4NO_2 thì



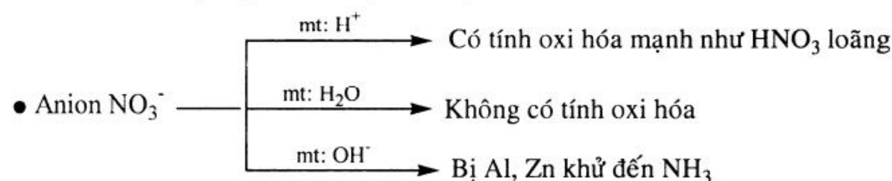
$$NH_4NO_3 \xrightarrow{<350^oC} N_2O + 2H_2O$$



$$NH_4NO_3 \xrightarrow{>350^oC} N_2 + \frac{1}{2}O_2 + 2H_2O$$



$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t^o} N_2 + 2H_2O$$



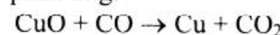
Ví dụ 1: Cho từ từ khí CO qua ống đựng 3,2 gam CuO nung nóng. Khí ra khỏi ống được hấp thụ hoàn toàn vào nước vôi trong dư thấy tạo thành 1 gam kết tủa. Chất rắn còn lại trong ống sứ cho vào cốc đựng 500ml dung dịch HNO_3 0,16M thu được V1 lít khí NO và còn một phần kim loại chưa tan. Thêm tiếp vào cốc 400ml dung dịch HCl 2M, sau khi phản ứng xong thu thêm V_2 lít khí NO. Sau đó thêm tiếp 18 gam Mg vào dung dịch sau phản ứng thu được V_3 lít hỗn hợp khí H_2 và N_2, dung dịch muối clorua và hỗn hợp M của các kim loại.

a) Tính các thể tích V_1, V_2, V_3. Biết các phản ứng xảy ra hoàn toàn, các thể tích khí đo ở đktc.

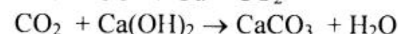
b) Tính khối lượng mỗi kim loại trong hỗn hợp M.

Giải

a) Các phản ứng:



$$CuO + CO \rightarrow Cu + CO_2$$

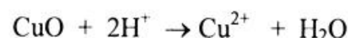


$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

$$\Rightarrow n_{Cu} = n_{CO_2} = n_{CaCO_3} = \frac{1}{100} = 0,01 \text{ mol}$$

$$n_{CuO} \text{ ban đầu} = \frac{3,2}{80} = 0,04 \text{ mol} \Rightarrow n_{CuO} \text{ còn} = 0,04 - 0,01 = 0,03 \text{ mol}$$

Các phản ứng khi cho HNO_3 vào: $n_{H^+} = n_{NO_3^-} = n_{HNO_3} = 0,08$ mol



$$CuO + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O$$

$$0,03 \rightarrow 0,06 \rightarrow 0,03$$

$$\Rightarrow n_{H^+} \text{ còn} = 0,08 - 0,06 = 0,02 \text{ mol}$$



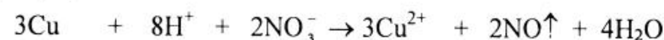
$$3Cu + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$7,5.10^{-3} \leftarrow 0,02 \rightarrow 5.10^{-3} \rightarrow 7,5.10^{-3} \rightarrow 5.10^{-3}$$

$\Rightarrow V_1 = 5.10^{-3}.22,4 = 0,112$ lít; n_{Cu} còn $= 0,01 - 7,5.10^{-3} = 2,5.10^{-3}$ mol;

$n_{NO_3^-}$ còn $= 0,08 - 5.10^{-3} = 7,5.10^{-2}$ mol.

Thêm 0,8 mol HCl vào dung dịch sau phản ứng thì trong môi trường axit ion NO_3^- tiếp tục oxi hóa Cu.



$$3Cu + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

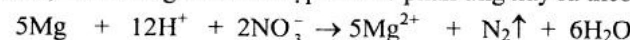
$$2,5.10^{-3} \rightarrow \frac{0,02}{3} \rightarrow \frac{0,005}{3} \rightarrow 2,5.10^{-3} \rightarrow \frac{0,005}{3}$$

$$\Rightarrow V_2 = \frac{0,005}{3}.22,4 = \frac{0,112}{3} \text{ lít.}$$

$$n_{NO_3^-} \text{ còn} = 7,5.10^{-2} - \frac{0,005}{3} = \frac{0,22}{3} \text{ mol.}$$

$$n_{H^+} \text{ còn} = 0,8 - \frac{0,02}{3} = \frac{2,38}{3} \text{ mol.}$$

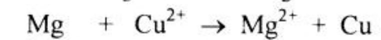
Khi thêm 0,75 mol Mg vào hỗn hợp thì các phản ứng xảy ra theo thứ tự:



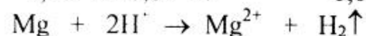
$$5Mg + 12H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 5Mg^{2+} + N_2\uparrow + 6H_2O$$

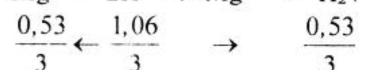
$$\frac{0,55}{3} \leftarrow 0,44 \leftarrow \frac{0,22}{3} \rightarrow \frac{0,11}{3}$$

$\Rightarrow n_{H^+}$ còn $= \frac{2,38}{3} - 0,44 = \frac{1,06}{3}$ mol; n_{Mg} còn $= 0,75 - \frac{0,55}{3} = \frac{1,7}{3}$ mol


$Mg + Cu^{2+} \rightarrow Mg^{2+} + Cu$


$0,04 \leftarrow 0,04 \rightarrow 0,04$


$Mg + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2\uparrow$


$\frac{0,53}{3} \leftarrow \frac{1,06}{3} \rightarrow \frac{0,53}{3}$

$\Rightarrow V_3 = (\frac{0,11}{3} + \frac{0,53}{3}).22,4 = \frac{14,336}{3}$ lít.

b) n_{Mg} còn $= \frac{1,7}{3} - \frac{0,53}{3} - 0,04 = 0,35$ mol.

Khối lượng mỗi kim loại trong M là

$m_{Mg} = 0,35.24 = 8,4$ gam

$m_{Cu} = 64.0,04 = 2,56$ gam

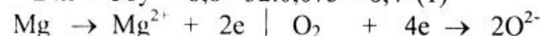
Ví dụ 2: Nhiệt phân 21,25 gam $NaNO_3$, sau một thời gian thu được 18,85 gam chất rắn. Cho toàn bộ lượng khí sinh ra phản ứng hết với hỗn hợp X gồm Mg và Fe thu được 8,8 gam chất rắn Y. Hòa tan hoàn toàn Y trong dung dịch HNO_3 dư, thu được 0,15 mol NO_2 (sản phẩm khử duy nhất). Tính phần trăm khối lượng của mỗi kim loại trong X.

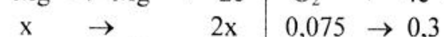
Giải

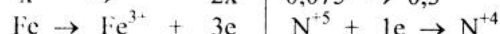
$n_{O_2} = \frac{21,25 - 18,85}{32} = 0,075$ mol

Quy Y về Mg, Fe và O_2. Ta có:

$24x + 56y = 8,8 - 32.0,075 = 6,4$ (1)


$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$ | $O_2 + 4e \rightarrow 2O^{2-}$


$x \rightarrow 2x$ | $0,075 \rightarrow 0,3$


$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$ | $N^{+5} + 1e \rightarrow N^{+4}$


$y \rightarrow 3y$ | $0,15 \leftarrow 0,15$

$\Rightarrow 2x + 3y = 0,45$ (2)

Giải hệ (1), (2) ta được: x = 0,15 mol; y = 0,05 mol.

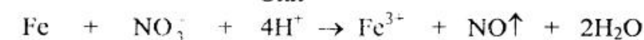
Phần trăm khối lượng của mỗi kim loại trong X là

$\%m_{Fe} = \frac{0,05.56.100}{6,4} = 43,75\%$

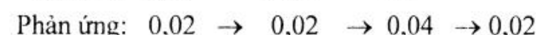
$\%m_{Mg} = 100\% - 43,75\% = 56,25\%$

Ví dụ 3: Cho hỗn hợp gồm 1,12 gam Fe và 1,92 gam Cu vào 400ml dung dịch chứa hỗn hợp gồm H_2SO_4 0,5M và $NaNO_3$ 0,2M. Sau khi các phản ứng xảy ra hoàn toàn, thu được dung dịch X và khí NO (sản phẩm khử duy nhất). Cho V ml dung dịch NaOH 1M vào dung dịch X thì lượng kết tủa thu được là lớn nhất. Tính giá trị tối thiểu của V.

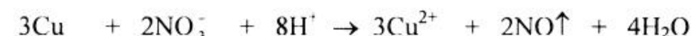
Giải


$Fe + NO_3^- + 4H^+ \rightarrow Fe^{3+} + NO\uparrow + 2H_2O$

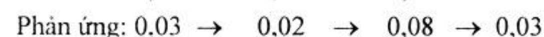

Ban đầu: 0,02 0,08 0,4

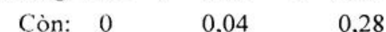

Phản ứng: $0,02 \rightarrow 0,02 \rightarrow 0,04 \rightarrow 0,02$


Còn: 0 0,06 0,36

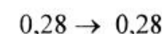

$3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$

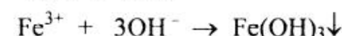

Ban đầu: 0,03 0,06 0,36

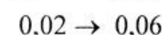

Phản ứng: $0,03 \rightarrow 0,02 \rightarrow 0,08 \rightarrow 0,03$

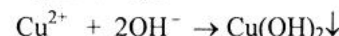

Còn: 0 0,04 0,28

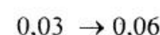

$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$


$0,28 \rightarrow 0,28$


$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$


$0,02 \rightarrow 0,06$


$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow$


$0,03 \rightarrow 0,06$

$\Rightarrow n_{NaOH} = n_{OH^-} = 0,4$ (mol) $\Rightarrow V_{NaOH} = 400$ml

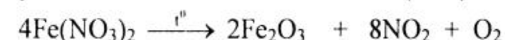
Ví dụ 4: Nung m gam hỗn hợp X gồm $Fe(NO_3)_2$ và Cu trong bình kín chân không, sau khi các phản ứng xảy ra hoàn toàn thu được chất rắn Y và khí Z. Cho Y phản ứng hết 150 gam dung dịch HNO_3 63%, thu được dung dịch A và 2,24 lít NO (sản phẩm khử duy nhất của N^{+5}, đktc). Hấp thụ hết Z vào lượng dư dung dịch NaOH, sinh ra 30,8 gam muối.

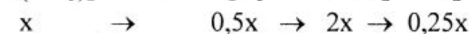
a) Tính m.

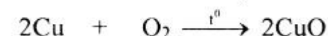
b) Tính nồng độ phần trăm của các chất trong dung dịch A.

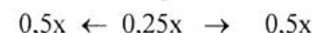
Giải

a) Gọi x, y lần lượt là số mol ban đầu của $Fe(NO_3)_2$ và Cu. Ta có:


$4Fe(NO_3)_2 \xrightarrow{t^o} 2Fe_2O_3 + 8NO_2 + O_2$


$x \rightarrow 0,5x \rightarrow 2x \rightarrow 0,25x$

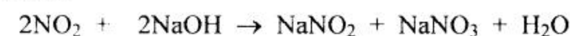

$2Cu + O_2 \xrightarrow{t^o} 2CuO$


$0,5x \leftarrow 0,25x \rightarrow 0,5x$

$\Rightarrow n_{Cu}$ còn $= (y - 0,5x)$ mol

Chất rắn Y gồm: Fe_2O_3, CuO và Cu. Khí Z là NO_2

• Z + NaOH dư:


$2NO_2 + 2NaOH \rightarrow NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$


$2x \rightarrow x \rightarrow x$

$\Rightarrow m_{muối} = (69 + 85)x = 30,8 \Rightarrow x = 0,2$ mol

• Y + HNO_3: n_{HNO_3} ban đầu $= \frac{100.63}{100.63} = 1$ mol

$$Fe_2O_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2Fe(NO_3)_3 + 3H_2O$$
$$0,1 \rightarrow 0,6 \rightarrow 0,2$$
$$CuO + 2HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2O$$
$$0,1 \rightarrow 0,2 \rightarrow 0,1$$
$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$
$$0,15 \leftarrow 0,4 \leftarrow 0,15 \leftarrow 0,1$$

$\Rightarrow n_{Cu} = y - 0,1 = 0,15 \Rightarrow y = 0,25$ mol; n_{HNO_3} phản ứng = 1,2 mol

$\Rightarrow n_{HNO_3}$ còn = 1,5 - 1,2 = 0,3 mol

$\Rightarrow m = m_{Cu} + m_{Fe(NO_3)_3} = 64.0,25 + 180.0,2 = 52$ gam

b) Dung dịch A chứa: 0,2 mol $Fe(NO_3)_3$; 0,25 mol $Cu(NO_3)_2$ và 0,3 mol HNO_3.

$m_{dung\ dịch\ A} = m_Y + m_{dung dịch HNO_3 ban đầu} - m_{NO}$

$= 160.0,1 + 80.0,1 + 64.0,15 + 150 - 30.0,1 = 180,6$ gam

Nồng độ phần trăm của các chất trong A:

$$C\%_{HNO_3} = \frac{0,3.63.100}{180,6} = 10,46\%$$

$$C\%_{Fe(NO_3)_3} = \frac{242.0,2.100}{180,6} = 26,8\%$$

$$C\%_{Cu(NO_3)_2} = \frac{188.0,25.100}{180,6} = 26,02\%$$

Ví dụ 5: Cho 34,675 gam hỗn hợp **X** gồm Mg và Zn tác dụng hết với 280 gam dung dịch HNO_3 63%. Sau khi kết thúc các phản ứng thu được dung dịch **Y** (không có NH_4NO_3) và 8,96 lít (đktc) hỗn hợp khí **Z** gồm N_2O, NO_2, N_2 và NO (trong đó N_2 và NO_2 có phần trăm theo thể tích bằng nhau). Tỉ khối của **Z** so với H_2 là 17,625.

a) Tính phần trăm khối lượng mỗi kim loại trong **X**.

b) Tính nồng độ phần trăm của các chất trong **Y**. Coi nước bay hơi không đáng kể trong quá trình phản ứng.

Giải

a) Gọi x, y, z lần lượt là số mol của NO_2, N_2O và NO $\Rightarrow n_{N_2} = x$ mol. Ta có:

$(x + y) + (x + z) = 0,4$ (1)

Mặt khác:

$m_Z = 46x + 44y + 30z + 28x = 17,625.2.0,4$

$\Rightarrow 44(x + y) + 30(x + z) = 14,1$ (2)

Giải hệ (1), (2) ta được:

$$\begin{cases} x + z = 0,25 \\ x + y = 0,15 \end{cases}$$

$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$	$N^{+5} + 1e \rightarrow N^{+4}$
a → a → 2a	x ← x
$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$	$2N^{+5} + 10e \rightarrow N_2$
b → b → 2b	10x ← x
	$2N^{+5} + 8e \rightarrow 2N^{+1}$
	8y ← 2y
	$N^{+5} + 3e \rightarrow N^{+2}$
	3z ← z

$\Rightarrow 2a + 2b - 8(x + y) + 3(x + z) = 1,95$ (3)

Ngoài ra:

$24a + 65b = 34,675$ (4)

Giải hệ (3), (4) ta được:

$$\begin{cases} a = 0,7 \\ b = 0,275 \end{cases}$$

Phần trăm khối lượng mỗi kim loại trong X là:

$$\%m_{Mg} = \frac{24.0,7.100}{34,675} = 48,45\%; \%m_{Zn} = 100\% - 48,45\% = 51,55\%$$

b) $n_{Zn(NO_3)_2} = n_{Zn} = 0,275$ mol; $n_{Mg(NO_3)_2} = n_{Mg} = 0,7$ mol

n_{HNO_3} phản ứng $= 2n_{Zn(NO_3)_2} + 2n_{Mg(NO_3)_2} + n_{NO_2} + 2n_{N_2O} + n_{NO} + 2n_{N_2}$

$= 2.0,275 + 2.0,7 + x + 2y + z + 2x = 1,95 + 2(x + y) + (x + z)$

$= 2,5$ mol

$\Rightarrow n_{HNO_3}$ còn = 2,8 - 2,5 = 0,3 mol

$\Rightarrow m_{dd\ Y} = 34,675 + 280 - 14,1 = 300,575$ gam

Nồng độ phần trăm của các chất trong Y là

$$C\%_{Zn(NO_3)_2} = \frac{189.0,275.100}{300,575} = 17,292\%$$

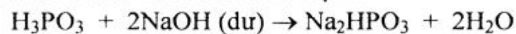
$$C\%_{Mg(NO_3)_2} = \frac{148.0,7.100}{300,575} = 34,467\%$$

$$C\%_{HNO_3} = \frac{63.0,3.100}{300,575} = 6,288\%$$

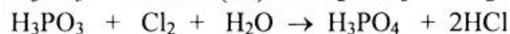
DẠNG 8: BÀI TOÁN VỀ PHOTPHO VÀ CÁC HỢP CHẤT CỦA PHOTPHO

Phương pháp:

- Photpho hoạt động mạnh hơn nitơ. Photpho đỏ hoạt động hóa học kém hơn photpho trắng.
- Khi tham gia phản ứng hoá học, số oxi hoá của photpho có thể tăng từ 0 đến +3 hoặc +5, có thể giảm từ 0 đến -3, nên photpho thể hiện tính khử và tính oxi hoá. Lưu ý thực tế photpho không tác dụng với hiđro.
- H_3PO_3 là axit hai nấc và có tính khử mạnh:



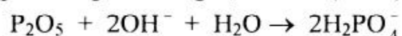
$$H_3PO_3 + 2NaOH\ (\text{dư}) \rightarrow Na_2HPO_3 + 2H_2O$$



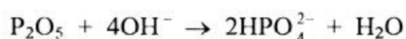
$$H_3PO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 2HCl$$

- H_3PO_4 là axit trung bình, phân li trong nước theo ba nấc và không có khả năng thể hiện tính oxi hóa.
- Khi cho P_2O_5 hoặc H_3PO_4 tác dụng với dung dịch kiềm thì tùy theo tỉ lệ mol mà muối thu được là muối gì.

- Xét P_2O_5 phản ứng với dung dịch kiềm (OH^-):



$$P_2O_5 + 2OH^- + H_2O \rightarrow 2H_2PO_4^-$$



$$P_2O_5 + 4OH^- \rightarrow 2HPO_4^{2-} + H_2O$$



$$P_2O_5 + 6OH^- \rightarrow 2PO_4^{3-} + 3H_2O$$

Đặt $T = \dfrac{n_{OH}}{n_{P_2O_5}}$, ta có:

+) $0 < T \le 2 \Rightarrow$ Tạo muối $H_2PO_4^-$.

+) $2 < T < 4 \Rightarrow$ Tạo muối $H_2PO_4^-$ và HPO_4^{2-}.

+) $T = 4 \Rightarrow$ Tạo muối HPO_4^{2-}.

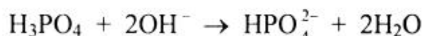
+) $4 < T < 6 \Rightarrow$ Tạo muối HPO_4^{2-} và PO_4^{3-}.

+) $T \ge 6 \Rightarrow$ Tạo muối PO_4^{3-}.

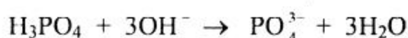
- Xét H_3PO_4 phản ứng với dung dịch kiềm (OH^-):



$$H_3PO_4 + OH^- \rightarrow H_2PO_4^- + H_2O$$



$$H_3PO_4 + 2OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + 2H_2O$$



$$H_3PO_4 + 3OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + 3H_2O$$

Đặt $T = \dfrac{n_{OH}}{n_{H_3PO_4}}$, ta có:

+) $0 < T \le 1 \Rightarrow$ Tạo muối $H_2PO_4^-$.

+) $1 < T < 2 \Rightarrow$ Tạo muối $H_2PO_4^-$ và HPO_4^{2-}.

+) $T = 2 \Rightarrow$ Tạo muối HPO_4^{2-}.

+) $2 < T < 3 \Rightarrow$ Tạo muối HPO_4^{2-} và PO_4^{3-}.

+) $T \ge 3 \Rightarrow$ Tạo muối PO_4^{3-}.

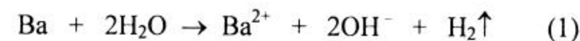
Ví dụ 1: Hoà tan một hợp kim Ba - K chứa 63,72% Ba (về khối lượng) vào nước thu được 200ml dung dịch X và 4,48 lít khí (đktc).

a) Cho khí CO_2 hấp thụ từ từ vào 1/2X. Vẽ đồ thị biểu diễn sự biến thiên số mol kết tủa theo số mol CO_2 bị hấp thụ sau đây : 0,025 mol ; 0,05 mol ; 0,1 mol ; 0,15 mol ; 0,175 mol.

b) Thêm 12 gam NaH_2PO_4 vào 1/2X. Sau khi các phản ứng xảy ra hoàn toàn thu được 100ml dung dịch Y. Tính pH của dung dịch Y. Cho H_3PO_4 có $K_{a1} = 7{,}5.10^{-3}$; $K_{a2} = 6{,}2.10^{-8}$; $K_{a3} = 4{,}8.10^{-13}$ và $K_{S\,Ba_3(PO_4)_2} = 10^{-22{,}5}$.

Giải

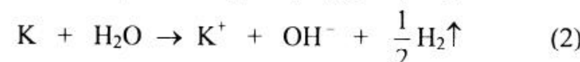
a)



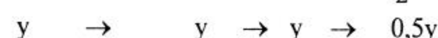
$$Ba + 2H_2O \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^- + H_2\uparrow \quad (1)$$



$$x \rightarrow x \rightarrow 2x \rightarrow x$$



$$K + H_2O \rightarrow K^+ + OH^- + \frac{1}{2}H_2\uparrow \quad (2)$$



$$y \rightarrow y \rightarrow y \rightarrow 0{,}5y$$

Ta có hệ :

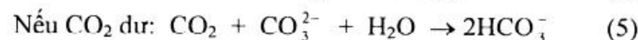
$$\begin{cases} x + 0{,}5y = 0{,}2 \\ \dfrac{137x}{137x + 39y} = \dfrac{63{,}72}{100} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0{,}1\,(mol) \\ y = 0{,}2\,(mol) \end{cases} \Rightarrow \sum n_{OH} = 2x + y = 0{,}4\ mol$$



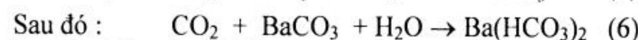
- $\frac{1}{2}X + CO_2$: $\quad CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O \quad (3)$



$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow \quad (4)$$

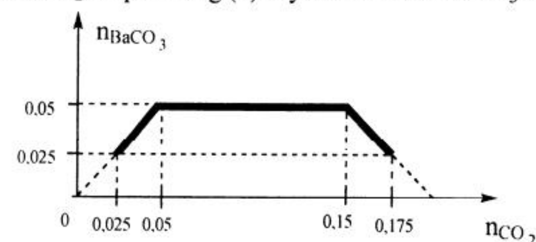


Nếu CO_2 dư: $CO_2 + CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2HCO_3^- \quad (5)$

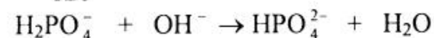


Sau đó : $CO_2 + BaCO_3 + H_2O \rightarrow Ba(HCO_3)_2 \quad (6)$

Ta nhận thấy số mol kết tủa tăng dần theo số mol CO_2 cho tới giá trị 0,05 mol ; sau đó không đổi cho tới $n_{CO_2} = 0{,}15$ mol vì lúc đó phản ứng (6) chưa xảy ra. Nếu tiếp tục tăng thể tích khí CO_2 thì phản ứng (6) xảy ra và kết tủa $BaCO_3$ tan dần.



b) $n_{H_2PO_4^-} = n_{NaH_2PO_4} = \dfrac{12}{120} = 0,1\,(mol)$



$H_2PO_4^- + OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$

0,1 → 0,1 → 0,1



$HPO_4^{2-} + OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + H_2O$

0,1 → 0,1 → 0,1



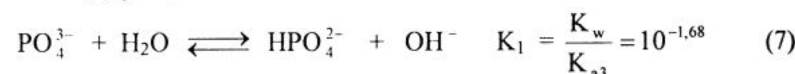
$3Ba^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Ba_3(PO_4)_2\downarrow \qquad K = K_S^{-1} = 10^{22,5}$

$0,05 \rightarrow \dfrac{0,1}{3}$

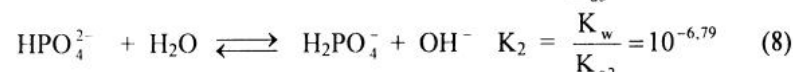
Vì K rất lớn nên có thể coi phản ứng trên xảy ra hoàn toàn.

Dung dịch Y chứa : K^+, Na^+ và PO_4^{3-} : $0,1 - \dfrac{0,1}{3} = \dfrac{0,2}{3}$ (mol)

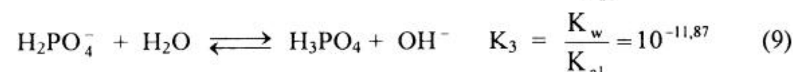
$\Rightarrow [PO_4^{3-}] = \dfrac{0,2}{3.0,1} = \dfrac{2}{3}M$



$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^- \qquad K_1 = \frac{K_w}{K_{a3}} = 10^{-1,68} \qquad (7)$$



$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^- \qquad K_2 = \frac{K_w}{K_{a2}} = 10^{-6,79} \qquad (8)$$

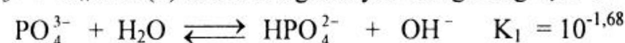


$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^- \qquad K_3 = \frac{K_w}{K_{a1}} = 10^{-11,87} \qquad (9)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_W = 10^{-14} \qquad (10)$$

Do $K_1 >> K_2 >> K_3 >> K_W$ nên (7) là cân bằng chủ yếu trong dung dịch Y.



$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^- \qquad K_1 = 10^{-1,68}$$

C : $\dfrac{2}{3}$ 0   0

[ ]: $(\dfrac{2}{3} - x)$ x   x

$\Rightarrow \dfrac{x^2}{(\dfrac{2}{3} - x)} = 10^{-1,68} \Rightarrow x = 0,108\ M = [OH^-]$

$\Rightarrow pH = 14 - pOH = 14 - lg0,108 = 14,96$

Ví dụ 2: Nguyên tố X có nhiều dạng thù hình, có độ âm điện nhỏ hơn oxi và chỉ tạo hợp chất cộng hóa trị với halogen. X có vai trò quan trọng trong sinh hóa, electron cuối cùng của X thỏa mãn điều kiện.

$n + l + m + m_s = 5,5$

$n + l = 4$

a) Viết cấu hình electron và gọi tên X.

b) X tạo với H_2 nhiều hợp chất cộng hóa trị có công thức chung là X_aH_b; dãy hợp chất này tương tự dãy đồng đẳng ankan. Viết công thức cấu tạo của 4 chất đồng đẳng đầu tiên.

c) Nguyên tố X tạo được những axit có oxi có công thức chung là H_3XO_n. Hãy viết công thức cấu tạo và gọi tên 3 axit tương ứng. Tính thể tích dung dịch NaOH 1,2M để trung hòa 1,0 lít dung dịch 3 axit trên đều có nồng độ 1,0M.

d) Một hợp chất dị vòng của X có cấu trúc phẳng được tổng hợp từ phản ứng của NH_4Cl và XCl_5, sản phẩm phụ của phản ứng là một chất dễ tan trong nước. Hãy viết phương trình phản ứng và viết công thức cấu tạo của hợp chất $(NXCl_2)_3$.

Giải

a) X tạo hợp chất cộng hóa trị với halogen nên X là phi kim. Theo đề bài:

$n + l + m + m_s = 5,5$

$n + l = 4$

$\Rightarrow n = 3$ và $l = 1$ (X là phi kim) và $m + m_s = 1,5$

- Nếu $m_s = -\dfrac{1}{2} \Rightarrow m = 2$ (loại)
- Nếu $m_s = +\dfrac{1}{2} \Rightarrow m = 1$ (nhận)

⇒ Electron cuối cùng thuộc phân lớp 3p và mũi tên đi lên



m: -1 0 +1

⇒ Cấu hình electron đầy đủ : $1s^22s^22p^63s^23p^3 \Rightarrow Z_X = 15$ (P)

b) Công thức cấu tạo của 4 chất đồng đẳng là: PH_3, P_2H_4, P_3H_5, P_4H_6

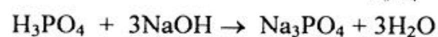
CTPT	PH_3	P_2H_4	P_3H_5	P_4H_6
CTCT	$H-\ddot{P}(H)-H$	H_2P-PH_2	$H_2P-PH-PH_2$	$H_2P-PH-PH-PH_2$

c) Nguyên tố X tạo được những axit có oxi công thức chung là H_3PO_n.

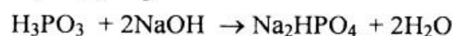
Công thức cấu tạo và tên 3 axit tương ứng là:

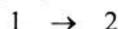
CTPT	H_3PO_4	H_3PO_3	H_3PO_2
CTCT	$(H-O)_2P(=O)-O-H$ *Axit photphoric*	$(H-O)_2P(=O)-H$ *Axit photphorơ*	$H-O-P(=O)H_2$ *Axit hipophotphoric*

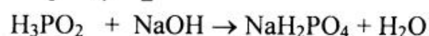
Cho NaOH vào trung hòa 3 axit có phản ứng: $n_{H_3PO_4} = n_{H_3PO_3} = n_{H_3PO_2} = 1\,mol$

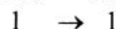

$H_3PO_4 + 3NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$


$1 \rightarrow 3$


$H_3PO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$


$1 \rightarrow 2$

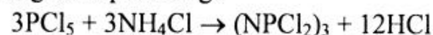

$H_3PO_2 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$


$1 \rightarrow 1$

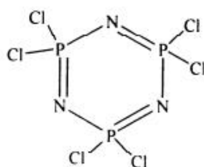
$\Rightarrow \Sigma n_{NaOH} = 3 + 2 + 1 = 6\ (mol)$

$\Rightarrow V_{dung\ dịch\ NaOH} = \dfrac{6}{1,2} = 5$ lít

d) Phương trình phản ứng:


$3PCl_5 + 3NH_4Cl \rightarrow (NPCl_2)_3 + 12HCl$

- HCl dễ tan trong nước.
- Công thức cấu tạo $(NPCl_2)_3$:



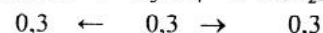
Ví dụ 3: Thêm 500ml dung dịch NaOH 1M vào 150ml dung dịch H_3PO_4 2M. Muối tạo thành và khối lượng tương ứng là

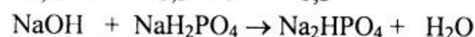
A. 28,4 gam Na_2HPO_4 ; 16,4 gam Na_3PO_4.
B. 24 gam NaH_2PO_4 ; 14,2 gam Na_3PO_4.
C. 12 gam NaH_2PO_4 ; 28,4 gam Na_2HPO_4.
D. 14,2 gam Na_2HPO_4 ; 32,8 gam Na_3PO_4.

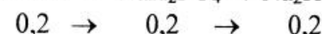
Giải

$n_{NaOH} = 0,5\,mol$; $n_{H_3PO_4} = 0,3\,mol$


$NaOH + H_3PO_4 \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$


$0,3 \leftarrow 0,3 \rightarrow 0,3$


$NaOH + NaH_2PO_4 \rightarrow Na_2HPO_4 + H_2O$


$0,2 \rightarrow 0,2 \rightarrow 0,2$

$\Rightarrow n_{NaH_2PO_4}$ còn $= 0,3 - 0,2 = 0,1$ mol

Khối lượng muối thu được sau phản ứng là

$m_{Na_2HPO_4} = 142.0,2 = 28,4\,gam$

$m_{NaH_2PO_4} = 0,1.120 = 12\,gam$

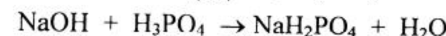
$\Rightarrow$ Đáp án C

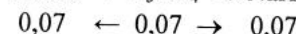
Ví dụ 4: Cho 200ml dung dịch NaOH 1,2M vào 100ml dung dịch H_3PO_4 0,7M, thu được dung dịch X. Cô cạn dung dịch X, thu được hỗn hợp các chất rắn gồm

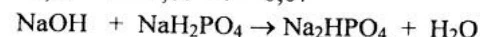
A. NaH_2PO_4 và H_3PO_4
B. Na_3PO_4 và NaOH
C. Na_2HPO_4 và NaH_2PO_4
D. Na_3PO_4 và Na_2HPO_4

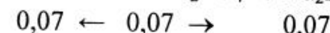
Giải

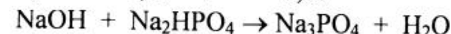
$n_{NaOH} = 0,24\ (mol)$; $n_{H_3PO_4} = 0,07\ (mol)$

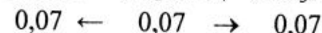

$NaOH + H_3PO_4 \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$


$0,07 \leftarrow 0,07 \rightarrow 0,07$


$NaOH + NaH_2PO_4 \rightarrow Na_2HPO_4 + H_2O$


$0,07 \leftarrow 0,07 \rightarrow 0,07$


$NaOH + Na_2HPO_4 \rightarrow Na_3PO_4 + H_2O$


$0,07 \leftarrow 0,07 \rightarrow 0,07$

$\Rightarrow n_{NaOH}$ còn $= 0,24 - 0,21 = 0,03\ (mol)$ $\Rightarrow$ X gồm Na_3PO_4 và NaOH

$\Rightarrow$ Đáp án B

Hoặc dựa vào tỉ lệ :

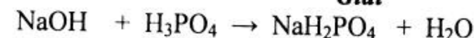
$\dfrac{n_{NaOH}}{n_{H_3PO_4}} = \dfrac{0,24}{0,07} > 3 \Rightarrow H_3PO_4$ hết, NaOH còn

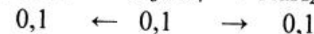
$\Rightarrow$ Dung dịch X gồm Na_3PO_4 và NaOH

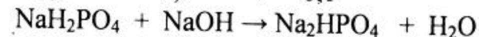
Ví dụ 5: Cho 100ml dung dịch H_3PO_4 1M tác dụng với 21,875ml dung dịch NaOH 25% (d = 1,28 gam/ml) sau đó đem pha loãng bằng nước cất thu được 250ml dung dịch X. Hỏi trong X có những hợp chất nào của photpho và nồng độ mol là bao nhiêu (bỏ qua sự thuỷ phân của các muối) ?

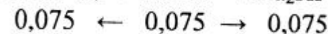
A. Na_3PO_4 0,4M.
B. NaH_2PO_4 0,1M và Na_2HPO_4 0,3M.
C. NaH_2PO_4 0,4M.
D. Na_2HPO_4 0,1M và Na_3PO_4 0,3M.

Giải


$NaOH + H_3PO_4 \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$


$0,1 \leftarrow 0,1 \rightarrow 0,1$


$NaH_2PO_4 + NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + H_2O$


$0,075 \leftarrow 0,075 \rightarrow 0,075$

$\Rightarrow C_{M\,NaH_2PO_4} = \dfrac{0,025}{0,25} = 0,1M$; $C_{M\,Na_2HPO_4} = \dfrac{0,075}{0,25} = 0,3M \Rightarrow$ Đáp án B

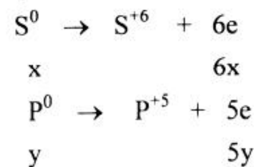
Ví dụ 6: Chế hóa 37,8 gam hỗn hợp của S và P với lượng dư dung dịch HNO_3 đặc khi đun nóng, thu được 147,84 lít khí màu nâu (đktc). Phần trăm khối lượng của P trong hỗn hợp ban đầu là

A. 49,2%. **B.** 50,8%. **C.** 64,6%. **D.** 2,5%

Giải

$n_{NO_2} = \dfrac{49,28}{22,4} = 2,2\,mol$

Quá trình oxi hoá:



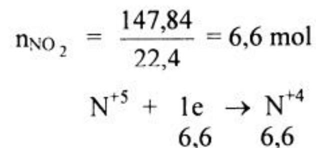
$S^0 \rightarrow S^{+6} + 6e$

x 6x

$P^0 \rightarrow P^{+5} + 5e$

y 5y

Quá trình khử:



$n_{NO_2} = \dfrac{147,84}{22,4} = 6,6\ mol$

$N^{+5} + 1e \rightarrow N^{+4}$

6,6 6,6

Ta có hệ: $\begin{cases} 6x + 5y = 6,6 \\ 32x + 31y = 37,8 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,6 (mol) \\ y = 0,6 (mol) \end{cases}$

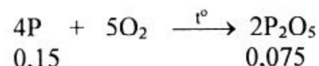
$\Rightarrow \%m_P = \dfrac{31.0,6}{37,8}.100\% = 49,2\% \Rightarrow$ Đáp án A

Ví dụ 7: Đốt cháy hoàn toàn 4,65 gam photpho trong oxi dư. Cho sản phẩm tạo thành tác dụng với 200ml dung dịch NaOH 1M. Khối lượng muối khan thu được sau phản ứng là

A. 10,65 gam **B.** 18 gam **C.** 19,1 gam **D.** 2,4 gam

Giải

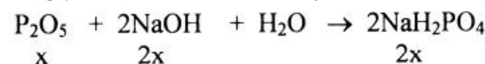
$n_P = \dfrac{4,65}{31} = 0,15$ mol; $n_{NaOH} = 0,2.1 = 0,2$ mol



$4P + 5O_2 \xrightarrow{t^o} 2P_2O_5$

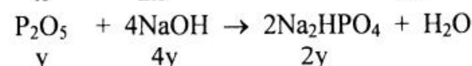
0,15 0,075

Do $2 < \dfrac{n_{NaOH}}{n_{P_2O_5}} = \dfrac{0,2}{0,075} < 4 \Rightarrow$ Tạo hai muối NaH_2PO_4 và Na_2HPO_4



$P_2O_5 + 2NaOH + H_2O \rightarrow 2NaH_2PO_4$

x 2x 2x



$P_2O_5 + 4NaOH \rightarrow 2Na_2HPO_4 + H_2O$

y 4y 2y

Ta có hệ: $\begin{cases} x + y = 0,075 \\ 2x + 4y = 0,2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,05\ mol \\ y = 0,025\ mol \end{cases}$

$\Rightarrow m_{muối} = 120.0,1 + 142.0,05 = 19,1$ gam $\Rightarrow$ Đáp án C

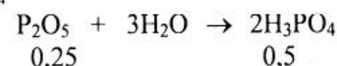
Ví dụ 8: Thêm 35,5 gam P_2O_5 vào 200ml dung dịch H_3PO_4 6% (d = 1,03 g/ml). Nồng độ % của H_3PO_4 trong dung dịch thu được là

A. 15,26%. **B.** 16,52%. **C.** 24,5%. **D.** 25,4%.

Giải

$n_{P_2O_5} = \dfrac{35,5}{142} = 0,25$ mol; $m_{ddH_3PO_4} = 200.1,03 = 206$ gam

$m_{H_3PO_4}$ ban đầu $= 206.0,06 = 12,36$ gam



$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$

0,25 0,5

$\Rightarrow \Sigma m_{H_3PO_4} = 0,5.98 + 12,36 = 61,36$ gam ;

m_{dd} sau phản ứng = 35,5 + 206 = 241,5 gam

$\Rightarrow C\%_{H_3PO_4} = \dfrac{61,36.100\%}{241,5} = 25,4\% \Rightarrow$ Đáp án D

Ví dụ 9: Hòa tan hết 0,15 mol P_2O_5 vào 200 gam dung dịch H_3PO_4 9,8%, thu được dung dịch X. Cho X tác dụng hết với 750ml dung dịch NaOH 1M, thu được dung dịch Y. Hỏi trong Y có chứa những hợp chất nào của photpho và khối lượng tương ứng là bao nhiêu (bỏ qua sự thủy phân của các muối trong dung dịch)?

A. 45,0 gam NaH_2PO_4; 17,5 gam Na_2HPO_4.

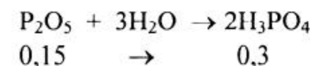
B. 30,0 gam NaH_2PO_4; 35,5 gam Na_2HPO_4.

C. 14,2 gam Na_2HPO_4; 41,0 gam Na_3PO_4.

D. 30,0 gam Na_2HPO_4; 35,5 gam Na_3PO_4.

Giải

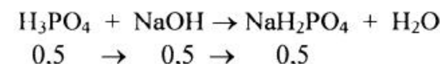
$n_{H_3PO_4} = \dfrac{200.9,8}{100.98} = 0,2\ mol$



$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$

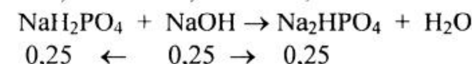
0,15 → 0,3

$\Rightarrow \sum n_{H_3PO_4} = 0,2 + 0,3 = 0,5$ mol



$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$

0,5 → 0,5 → 0,5



$NaH_2PO_4 + NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + H_2O$

0,25 ← 0,25 → 0,25

$\Rightarrow$ Dung dịch thu được có chứa: 0,25 mol Na_2HPO_4 và 0,25 mol NaH_2PO_4

$m_{NaH_2PO_4} = 0,25.120 = 30\ gam$; $m_{Na_2HPO_4} = 142.0,25 = 35,5\ gam$

$\Rightarrow$ Đáp án B

C. BÀI TẬP

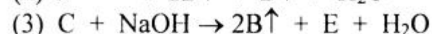
1. Cho sơ đồ phản ứng:



(1) A + B → C



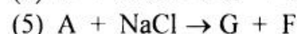
(2) C $\xrightarrow{t^o}$ 2B↑ + D↑ + H_2O



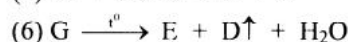
(3) C + NaOH → 2B↑ + E + H_2O



(4) C + 2HCl → 2F + D + H_2O



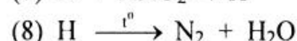
(5) A + NaCl → G + F



(6) G $\xrightarrow{t^o}$ E + D↑ + H_2O



(7) B + HNO_2 → H



(8) H $\xrightarrow{t^o}$ N_2 + H_2O

Xác định các chất vô cơ A, B, C, D, E, F, G, H. Viết phương trình hóa học của các phản ứng.

2. Có 3 ống nghiệm, mỗi ống chứa 2 cation và 2 anion (không trùng lặp) trong số các ion sau: NH_4^+, Na^+, Ag^+, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Cl^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}. Hãy xác định các cation và anion trong từng ống nghiệm.

3. Cho 5 dung dịch: Na_2CO_3, $FeCl_3$, NaOH, $Al_2(SO_4)_3$, $AgNO_3$. Viết các phương trình phản ứng xảy ra dưới dạng ion rút gọn (nếu có) khi lần lượt cho một dung dịch này phản ứng với các dung dịch còn lại.

4. Có 5 lọ mất nhãn đựng một trong các dung dịch sau: $AlCl_3$, NH_4Cl, $MgSO_4$, $ZnCl_2$, NaCl. Chỉ dùng thêm dung dịch K_2S làm thuốc thử. Hãy trình bày phương pháp hoá học để phân biệt các dung dịch trên. Viết phương trình hoá học xảy ra (nếu có) dưới dạng ion thu gọn.

5. Nêu hiện tượng, viết phương trình phản ứng hoá học cho những thí nghiệm sau:
(1) Cho từ từ đến dư dung dịch NH_3 vào dung dịch chứa $Fe_2(SO_4)_3$ và $CuSO_4$.
(2) Cho từ từ đến dư dung dịch $KHSO_4$ vào dung dịch Na_2CO_3.
(3) Cho $Fe(NO_3)_2.7H_2O$ vào dung dịch HCl.
(4) Cho mẩu Zn vào dung dịch chứa $NaNO_3$ và NaOH.

6. Hoàn thành các phản ứng hoá học sau đây:
a) $FeSO_4 + H_2SO_4 + HNO_2 \rightarrow$ b) $KMnO_4 + H_2SO_4 + HNO_2 \rightarrow$
c) $NaNO_2 + H_2O_2 \rightarrow$ d) $H_3PO_3 + NaOH \rightarrow$
e) $NaNO_2 + H_2SO_4$ (loãng) $\rightarrow$ g) $Na_3P + H_2O \rightarrow$

7. Cho cân bằng hoá học sau (trong bình kín) : $N_2O_4 (k) \rightleftharpoons 2NO_2 (k)$ (*)
Thực nghiệm cho biết khối lượng mol phân tử trung bình của hai khí trên ở 30^0C bằng 57,5 gam/mol và ở 50^0C bằng 52,9 gam/mol.
a) Tính hằng số phân li của N_2O_4 ở mỗi nhiệt độ trên.
b) Tính hằng số cân bằng K_p của (*) ở mỗi nhiệt độ trên. Biết P = 1 atm.
c) Cho biết theo chiều thuận, phản ứng thu nhiệt hay toả nhiệt?

8. a) Photpho tác dụng với clo tạo thành PCl_3 và PCl_5. Nitơ có tạo thành hợp chất tương tự không? Vì sao?
b) Viết phương trình phản ứng khi cho PCl_3 và PCl_5 tác dụng với nước.

9. a) Thế điện cực chuẩn của HNO_2 trong môi trường axit và môi trường kiềm có thể tóm tắt theo sơ đồ sau:
- Trong môi trường axit:

$$NO_3^- \xrightarrow{+0,94V} HNO_2 \xrightarrow{+1,0V} NO$$

- Trong môi trường kiềm:

$$NO_3^- \xrightarrow{+0,01V} HNO_2 \xrightarrow{-0,46V} NO$$

Từ đó hãy cho biết ion NO_2^- bền trong môi trường nào?
b) Viết phương trình phản ứng khi cho NO_2 tác dụng với CO, SO_2, O_3, H_2O_2.

10. Có 2 dung dịch (A) và (B). Dung dịch A chứa $MgCl_2$ 0,01M; dung dịch (B) chứa $MgCl_2$ 0,01M và NH_4Cl 0,010M. Người ta thêm NH_3 vào mỗi dung dịch trên đến nồng độ 0,01M. Hỏi khi đó $Mg(OH)_2$ có kết tủa không? Nhận xét?

Biết K_b của NH_3 là $1,8.10^{-5}$ và K_S của $Mg(OH)_2$ là $10^{-10,9}$. Hằng số tạo phức hiđroxo (η) của Mg^{2+} là $10^{-12,8}$.

11. Axit photphoric rất quan trọng trong sản xuất phân bón. Ngoài ra, axit photphoric và các muối khác nhau của nó có một số ứng dụng trong xử lí kim loại, các công nghệ thực phẩm, chất tẩy giặt và kem đánh răng.
a) Trị số pK của ba nấc phân li kế tiếp axit photphoric tại 25^oC bằng: $pK_{a1} = 2,12$; $pK_{a2} = 7,21$; $pK_{a3} = 12,35$. Viết công thức bazơ liên hợp của ion đihidrophotphat và xác định trị số pK_b của nó.
b) Lượng nhỏ axit photphoric được dùng nhiều để tạo vị chua, chát trong nhiều loại nước giải khát như các loại coca và bia. Một loại nước coca có khối lượng riêng là 1 g/ml chứa 0,05% axit photphoric theo khối lượng. Hãy xác định pH của nước coca này. Giả thiết rằng tính axit của nước coca chỉ do axit photphoric.
c) Axit photphoric dùng là phân bón trong nông nghiệp. Thêm axit photphoric 10^{-3}M vào huyền phù đất trong nước và thấy pH = 7. Hãy xác định các nồng độ từng phần của tất cả các tiểu phân photphat khác nhau có trong dung dịch. Giả thiết rằng không có thành phần nào của đất tương tác với bất kì tiểu phân photphat nào.
d) Kẽm là một chất dinh dưỡng vi lượng thiết yếu cho cây tăng trưởng. Cây chỉ có thể hấp thụ kẽm dưới dạng tan trong nước. Trong một loại nước ở đất có pH = 7, người ta thấy kẽm photphat là nguồn cung cấp kẽm và photphat duy nhất. Hãy tính nồng độ các ion Zn^{2+} và PO_4^{3-} trong dung dịch. Tích số tan của kẽm photphat bằng $10^{-35,42}$.

12. Các hợp chất chứa N được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp, ví dụ như các loại phân bón hóa học, thuốc nổ. Tinh thể không màu của hợp chất A (chứa 6,67%H, theo khối lượng) khi đun nóng không có không khí thì nổ chỉ cho ra chất B và C; cả hai ở dạng khí trong điều kiện thường và được dùng làm nguyên liệu quan trọng nhất trong sản xuất các loại phân bón có chứa N. Vài tinh thể A được đem hòa tan trong HCl đặc. Ngâm kim loại D trong dung dịch này để khử các vết oxi trong các khí khác nhau; kim loại D dễ dàng hòa tan và cho thoát ra khí B. Đổ hỗn hợp phản ứng vừa được chuẩn bị vào ancol etylic khan nóng với lượng dư thì sẽ tạo nên sự kết tủa chậm các tinh thể đỏ hình kim E (chứa 47,33% Cl theo khối lượng). Để các tinh thể này ngoài không khí sẽ chuyển thành bột màu xanh có dạng tinh thể F (chứa 37,28% chất D và 41,60% Cl theo khối lượng).
a) Hãy tìm các hợp chất từ A → F và viết các phương trình phản ứng nêu trên. Biết rằng A có 8 nguyên tử trong phân tử.
b) Đề xuất phương pháp điều chế A đi từ các dung dịch NH_3 và HNO_3.

13. Cho từ từ khí CO qua ống chứa 6,4 gam CuO đun nóng. Khí ra khỏi ống được hấp thụ hoàn toàn bằng 150ml dung dịch nước vôi trong nồng độ 0,1M thấy tách ra 1 gam kết tủa trắng, đun sôi phần nước lọc lại thấy có vẩn đục. Chất rắn còn lại trong ống được cho vào 500ml dung dịch HNO_3 0,32M thấy thoát ra V_1

lít khí NO. Nếu thêm 760ml dung dịch HCl 1,333M vào dung dịch sau phản ứng thì lại thoát ra thêm V_2 lít khí NO nữa. Nếu tiếp tục thêm 24 gam Mg thì thấy thoát ra V_3 lít hỗn hợp khí N_2 và H_2, lọc dung dịch cuối cùng thu được chất rắn X.

a) Viết các phương trình phản ứng và tính V_1, V_2, V_3 (đktc).

b) Tính khối lượng các chất trong X (giả thiết các phản ứng xảy ra hoàn toàn).

14. Nung 8,08 gam một muối A, thu được các sản phẩm khí và 1,6 gam một hợp chất rắn không tan trong nước. Nếu cho sản phẩm khí đi qua 200 gam dung dịch natri hiđroxit nồng độ 1,2% ở điều kiện xác định thì tác dụng vừa đủ và được một dung dịch gồm một muối có nồng độ 2,47%. Viết công thức phân tử của muối A nếu khi nung số oxi hóa của kim loại không biến đổi.

15. Cho 20,7 gam hỗn hợp bột X gồm 3 kim loại Al, Fe và Cu vào 500ml dung dịch chứa $NaNO_3$ 1M và HCl 2M, khuấy đều thấy thoát ra khí NO (sản phẩm khử duy nhất), trong dung dịch còn một kim loại chưa tan hết, thêm tiếp dung dịch HCl 1M vào, chất khí trên lại thoát ra đến khi kim loại vừa tan hết thì mất đúng 200ml và thu được 700ml dung dịch Y. Cho 1/2Y tác dụng với lượng dư dung dịch NaOH, lọc kết tủa, rửa sạch rồi nung ngoài không khí đến khối lượng không đổi được 12 gam chất rắn khan Z.

a) Tính phần trăm số mol mỗi kim loại trong X.

b) Tính nồng độ mol của ion (bỏ qua sự điện li của nước và sự thuỷ phân các ion) trong Y.

16. Cho các đại lượng nhiệt động sau:

	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$
ΔH^o (kJ.mol^{-1})	- 1288	- 1296	- 1292	- 1277	- 56
ΔS^o (J.mol^{-1}.K^{-1})	158	90	- 33	- 220	81

a) Tính ΔG^o của phản ứng trung hoà từng nấc H_3PO_4 bằng OH^-.

b) Tính hằng số phân li axit nấc thứ nhất của H_3PO_4.

c) Trộn lẫn dung dịch H_3PO_4 0,10M và NaOH 0,10M, thu được 25,0ml dung dịch hỗn hợp hai muối NaH_2PO_4, Na_2HPO_4 và nhiệt lượng toả ra là 90,0J. Tính thể tích hai dung dịch đã đem trộn lẫn.

17. Hòa tan hết 2,2 gam hỗn hợp kim loại A gồm sắt và nhôm trong 150ml dung dịch HNO_3 2M thu được dung dịch B (không chứa muối NH_4NO_3) và 448ml (đktc) khí C gồm N_2O và N_2 có tỉ khối so với không khí bằng 1,2414. Thêm 13.6 gam NaOH nguyên chất vào dung dịch B thu được kết tủa D, lọc kết tủa D thu được dung dịch nước lọc E.

a) Tính phần trăm khối lượng mỗi kim loại trong hỗn hợp A ban đầu.

b) Nung kết tủa D đến khối lượng không đổi thì thu được bao nhiêu gam chất rắn khan?

c) Tính thể tích dung dịch HCl 0,5M cần thêm vào dung dịch E để thu được 2,34 gam kết tủa.

18. X là oxit của kim loại M, trong đó M chiếm 80% khối lượng. Cho dòng khí H_2 qua ống sứ chứa a gam chất X đốt nóng. Sau phản ứng khối lượng chất rắn trong ống còn lại b gam. Hòa tan hết b gam chất rắn này trong dung dịch HNO_3 loãng thu được dung dịch Y và khí NO duy nhất thoát ra. Cô cạn dung dịch Y thu được 3,475a gam muối Z. Giả thiết hiệu suất các phản ứng là 100%.

a) Xác định công thức của X, Z.

b) Tính thể tích khí NO (đktc) theo a, b.

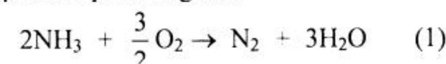
19. a) Viết phương trình phản ứng xảy ra khi lần lượt cho các đơn chất As và Bi tác dụng với dung dịch HNO_3 (giả thiết sản phẩm khử chỉ là khí NO).

b) So sánh (có giải thích) tính tan trong nước, tính bazơ và tính khử của hai hợp chất với hidro là amoniac (NH_3) và photphin (PH_3).

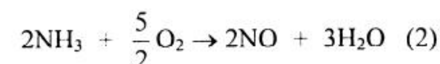
c) Một giai đoạn quan trọng trong quá trình tổng hợp HNO_3 là oxi hóa NH_3 trong không khí, có mặt Pt xúc tác. Xác định nhiệt phản ứng của phản ứng này, biết nhiệt hình thành các chất NH_3 (k), NO (k) và H_2O (k) lần lượt bằng – 46 kJ/mol; + 90 kJ/mol và - 242 kJ/mol. Trong công nghiệp, người ta đã sử dụng nhiệt độ và áp suất thế nào để quá trình này là tối ưu? Tại sao?

20. a) Amoniac có tính oxi hóa hay tính khử? Viết phương trình phản ứng minh họa. Trong dung môi amoniac lỏng, các hợp chất KNH_2, NH_4Cl, $Al(NH_2)_3$ có tính axit, bazơ hay lưỡng tính? Viết các phương trình phản ứng minh họa.

b) Tính hiệu ứng nhiệt của 2 phản ứng sau:



$$2NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow N_2 + 3H_2O \quad (1)$$



$$2NH_3 + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O \quad (2)$$

So sánh khả năng của 2 phản ứng, giải thích vì sao phản ứng (2) cần có xúc tác. Cho năng lượng liên kết (E) của các phân tử:

	NH_3	O_2	N_2	H_2O	NO
E (kJ/mol)	1161	493	942	919	627

D. HƯỚNG DẪN GIẢI

1. A: NH_4HCO_3; B: NH_3; C: $(NH_4)_2CO_3$; D: CO_2; E: Na_2CO_3; G: $NaHCO_3$; F : NH_4Cl; H: NH_4NO_2.

(1) $NH_4HCO_3 + NH_3 \rightarrow (NH_4)_2CO_3$

(2) $(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{t^o} 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + 2H_2O$

(3) $(NH_4)_2CO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + 2NH_3\uparrow + H_2O$

(4) $(NH_4)_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NH_4Cl + CO_2\uparrow + H_2O$

(5) $NH_4HCO_3 + NaCl \rightarrow NH_4Cl + NaHCO_3$ (ít tan)

(6) $2NaHCO_3 \xrightarrow{t^o} Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$

(7) $NH_3 + HNO_2 \rightarrow NH_4NO_2$

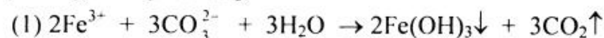
(8) $NH_4NO_2 \xrightarrow{t^o} N_2 + H_2O$

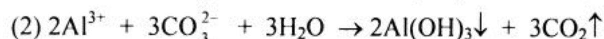
2. Ống nghiệm 1: NH_4^+, Na^+, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}.

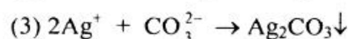
Ống nghiệm 2: Ag^+, Mg^{2+}, NO_3^-, SO_4^{2-}.

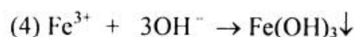
Ống nghiệm 3: Ba^{2+}, Al^{3+}, Cl^-, Br^-.

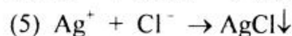
3. Các phương trình phản ứng:


(1) $2Fe^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$

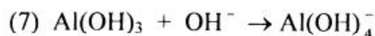

(2) $2Al^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$

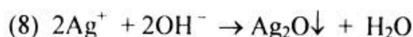

(3) $2Ag^+ + CO_3^{2-} \rightarrow Ag_2CO_3\downarrow$

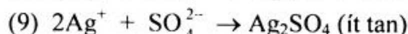

(4) $Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$


(5) $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$


(6) $Al^{3+} + 3OH \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$

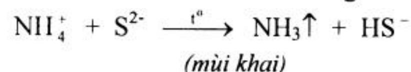

(7) $Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^-$


(8) $2Ag^+ + 2OH^- \rightarrow Ag_2O\downarrow + H_2O$

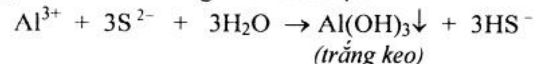

(9) $2Ag^+ + SO_4^{2-} \rightarrow Ag_2SO_4$ (ít tan)

4. Cho dung dịch K_2S tác dụng lần lượt với các dung dịch trên. Nhận ra :

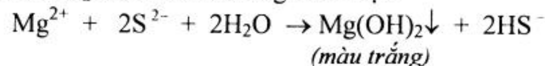
- Dung dịch NH_4Cl : Có khí mùi khai thoát ra khi đun nóng.

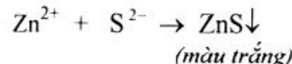

$$NH_4^+ + S^{2-} \xrightarrow{t^o} NH_3\uparrow + HS^-$$
(mùi khai)

- Dung dịch $AlCl_3$: Có kết tủa trắng keo xuất hiện


$$Al^{3+} + 3S^{2-} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3HS^-$$
(trắng keo)

- Dung dịch NaCl : Không hiện tượng
- Dung dịch $MgSO_4$ và $ZnCl_2$: Có kết tủa trắng xuất hiện


$$Mg^{2+} + 2S^{2-} + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2HS^-$$
(màu trắng)

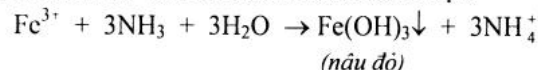

$$Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS\downarrow$$
(màu trắng)

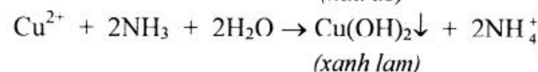
Lọc lấy kết tủa cho phản ứng với dung dịch NH_4Cl đun nóng. Kết tủa nào tan là $Mg(OH)_2$ → Dung dịch ban đầu là $MgSO_4$.


$$Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ \xrightarrow{t^o} 2Mg^{2+} + NH_3\uparrow + 2H_2O$$

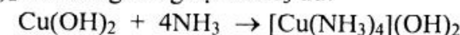
Dung dịch còn lại là $ZnCl_2$.

5. (1) Có kết tủa màu nâu đỏ và kết tủa màu xanh xuất hiện.

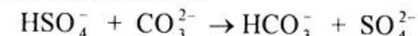

$$Fe^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$
(nâu đỏ)

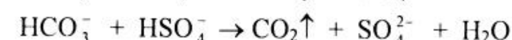

$$Cu^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$$
(xanh lam)

Sau đó, kết tủa $Cu(OH)_2$ tan trong dung dịch NH_3 dư.

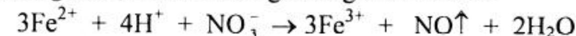

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

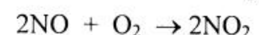
(2) Ban đầu chưa có khí thoát ra, sau một thời gian có sủi bọt khí không màu, không mùi, vị chua thoát ra.


$$HSO_4^- + CO_3^{2-} \rightarrow HCO_3^- + SO_4^{2-}$$

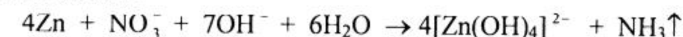

$$HCO_3^- + HSO_4^- \rightarrow CO_2\uparrow + SO_4^{2-} + H_2O$$

(3) Có sủi khí không màu, hoá nâu trong không khí thoát ra.

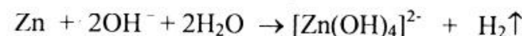

$$3Fe^{2+} + 4H^+ + NO_3^- \rightarrow 3Fe^{3+} + NO\uparrow + 2H_2O$$


$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$
(màu nâu)

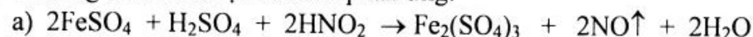
(4) Có khí mùi khai thoát ra

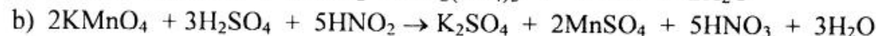

$$4Zn + NO_3^- + 7OH^- + 6H_2O \rightarrow 4[Zn(OH)_4]^{2-} + NH_3\uparrow$$
(mùi khai)

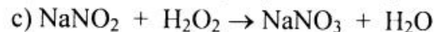
Nếu NO_3^- hết, có khí không màu, không mùi thoát ra.

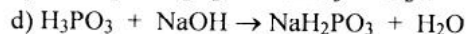

$$Zn + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + H_2\uparrow$$

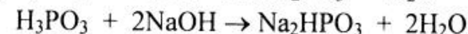
6. Phương trình hóa học của các phản ứng:

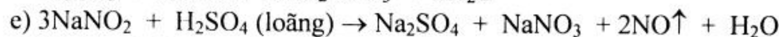

a) $2FeSO_4 + H_2SO_4 + 2HNO_2 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2NO\uparrow + 2H_2O$

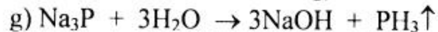

b) $2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5HNO_2 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5HNO_3 + 3H_2O$


c) $NaNO_2 + H_2O_2 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$


d) $H_3PO_3 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_3 + H_2O$


$H_3PO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2HPO_3 + 2H_2O$


e) $3NaNO_2 + H_2SO_4$ (loãng) $\rightarrow Na_2SO_4 + NaNO_3 + 2NO\uparrow + H_2O$

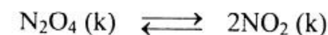

g) $Na_3P + 3H_2O \rightarrow 3NaOH + PH_3\uparrow$

7.

a) Gọi a là số mol N_2O_4 có trong 1 mol hỗn hợp ⇒ số mol NO_2 = (1 - a)

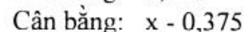
- Ở 30^0C :

$$\overline{M} = 57,5 = 92a + 46(1-a) \Rightarrow a = 0,25\ (mol) = n_{N_2O_4} \Rightarrow n_{NO_2} = 0,75\ (mol)$$


$$N_2O_4\ (k) \rightleftharpoons 2NO_2\ (k)$$


Ban đầu: x 0


Phản ứng: 0,375 ← 0,75

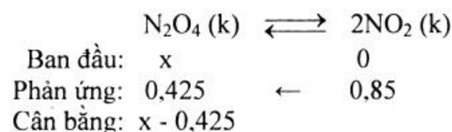

Cân bằng: x - 0,375

$$\Rightarrow x - 0,375 = 0,25 \Rightarrow x = 0,625\ mol \Rightarrow \alpha_1 = \frac{0,375}{0,625}.100\% = 60\%$$

- Ở 50^0C :

$$\overline{M} = 52,9 = 92a + 46(1-a) \Rightarrow a = 0,15\ (mol) = n_{N_2O_4}$$

$$\Rightarrow n_{NO_2} = 0,85\ (mol)$$



$$N_2O_4\,(k) \rightleftharpoons 2NO_2\,(k)$$

	N_2O_4		NO_2
Ban đầu:	x		0
Phản ứng:	0,425	←	0,85
Cân bằng:	x - 0,425		

$$\Rightarrow x - 0{,}425 = 0{,}15 \Rightarrow x = 0{,}575 \text{ mol} \Rightarrow \alpha_2 = \frac{0{,}425}{0{,}575}.100\% = 73{,}91\%$$

b) $P_{NO_2} = \dfrac{n_{NO_2}}{n_{hh}}P$; $P_{N_2O_4} = \dfrac{n_{N_2O_4}}{n_{hh}}P$; P = 1 atm

- Ở 30^0C :

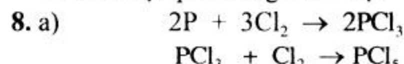
$$K_P = \frac{(n_{NO_2})^2}{n_{N_2O_4}} = \frac{(0{,}75)^2}{0{,}25} = 2{,}25$$

- Ở 50^0C :

$$K_P = \frac{(n_{NO_2})^2}{n_{N_2O_4}} = \frac{(0{,}85)^2}{0{,}15} = 4{,}81$$

c) Từ kết quả thực nghiệm ta thấy, khi nhiệt độ tăng từ 30^0C đến 50^0C thì α tăng. Có nghĩa là khi nhiệt độ tăng cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận. Vậy, chiều thuận phản ứng thu nhiệt.

8. a)



$$2P + 3Cl_2 \rightarrow 2PCl_3$$
$$PCl_3 + Cl_2 \rightarrow PCl_5$$

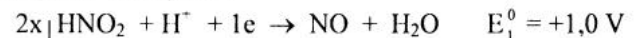
Nitơ chỉ tạo NCl_3 (rất không bền, dễ nổ), không có hợp chất NCl_5. Vì cấu tạo nguyên tử của N (Z = 7): $1s^22s^22p^3$

N chỉ có 4 obitan hóa trị (1 obitan s, 3 obitan p), nên cộng hóa trị tối đa là 4.

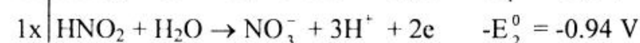
P có thể tạo thành 5 liên kết cộng hóa trị trong PCl_5 vì P (Z = 15): $1s^22s^22p^63s^23p^33d^0 \Rightarrow$ P có thể sử dụng cả obitan d để tạo liên kết hóa học.

9. a)

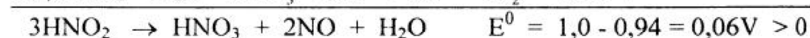
- Trong môi trường axit:



$$2x\,|\; HNO_2 + H^+ + 1e \rightarrow NO + H_2O \qquad E_1^0 = +1{,}0\text{ V}$$



$$1x\,|\; HNO_2 + H_2O \rightarrow NO_3^- + 3H^+ + 2e \qquad -E_2^0 = -0.94\text{ V}$$

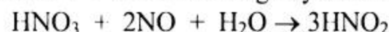


$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O \qquad E^0 = 1{,}0 - 0{,}94 = 0{,}06V > 0$$

$\Rightarrow \Delta G^0 = -2E^0F < 0 \Rightarrow$ Phản ứng xảy ra theo chiều thuận.

- Trong môi trường kiềm: Tương tự tìm $E^{0'} = -0{,}44\text{ V} < 0$

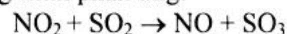
$\Rightarrow \Delta G^0 = -2E^{0'}F > 0 \Rightarrow$ Phản ứng xảy ra theo chiều nghịch.



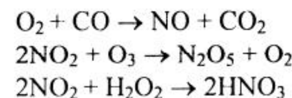
$$HNO_3 + 2NO + H_2O \rightarrow 3HNO_2$$

Vậy ion NO_2^- bền trong môi trường kiềm và kém bền trong môi trường axit.

b) Các phương trình phản ứng:

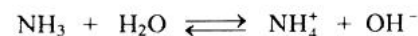


$$NO_2 + SO_2 \rightarrow NO + SO_3$$



$$O_2 + CO \rightarrow NO + CO_2$$
$$2NO_2 + O_3 \rightarrow N_2O_5 + O_2$$
$$2NO_2 + H_2O_2 \rightarrow 2HNO_3$$

10. a) Cho NH_3 vào dung dịch (A)



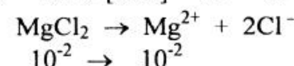
$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$



	NH_3	NH_4^+	OH^-
C	10^{-2}		
[ ]	10^{-2} - x	x	x

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x^2}{10^{-2} - x} = 1{,}8.10^{-5} \Rightarrow x^2 + 1{,}8.10^{-5}x - 1{,}8.10^{-7} = 0$$

$\Rightarrow x = 10^{-4,38}M \Rightarrow [OH^-] = 10^{-4,38}M \Rightarrow [H^+] = 10^{-9,62}M$



$$MgCl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$$
$$10^{-2} \rightarrow 10^{-2}$$



$$Mg^{2+} + H_2O \rightleftharpoons MgOH^+ + H^+ \quad \eta = 10^{-12,8}$$

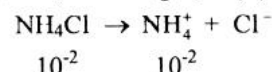
$$\Rightarrow \frac{[MgOH^+]}{[Mg^{2+}]} = \frac{\eta}{[H^+]} = \frac{10^{-12,8}}{10^{-9,62}} = 10^{-3,18}M << 1 \Rightarrow [MgOH^+] << [Mg^{2+}]$$

$\Rightarrow$ Bỏ qua sự tạo hiđroxo của Mg^{2+}.

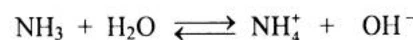
$\Rightarrow [Mg^{2+}] = C_{Mg^{2+}} = 10^{-2}M \Rightarrow [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-10,76} > K_{SMg(OH)_2} = 10^{-10,9}$

$\Rightarrow$ Có kết tủa $Mg(OH)_2$ xuất hiện.

b) Cho NH_3 vào dung dịch (B)



$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$
$$10^{-2} \qquad 10^{-2}$$



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$



	NH_3	NH_4^+	OH^-
C	10^{-2}	10^{-2}	
[ ]	10^{-2} - x	10^{-2} + x	x

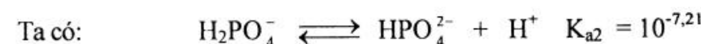
$$K_b = \frac{x(10^{-2} + x)}{10^{-2} - x} = 1{,}8.10^{-5} \Rightarrow x = 1{,}8.10^{-5}M = [OH^-]$$

$\Rightarrow [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 3{,}24.10^{-12} < K_{SMg(OH)_2} = 10^{-10,9}$

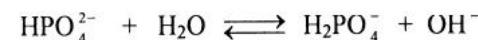
$\Rightarrow$ Không có kết tủa

Nhận xét: NH_4^+ ngăn chặn sự kết tủa $Mg(OH)_2$.

11. a) Bazơ liên hợp của ion đihidrophotphat ($H_2PO_4^-$) là ion hidrophotphat (HPO_4^{2-}).



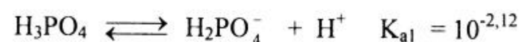
Ta có: $\quad H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+ \quad K_{a2} = 10^{-7,21}$

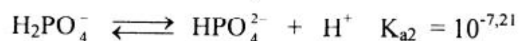


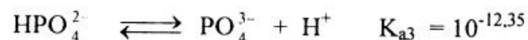
$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$$

$$\Rightarrow K_{b2} = \frac{K_W}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-7,21}} = 10^{-6,79} \Rightarrow pK_{b2} = 6,79$$

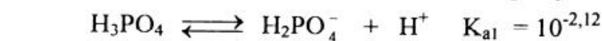
b) $C_{H_3PO_4} = \frac{10D.C_{H_3PO_4}}{M} = \frac{10.1.0,05}{98} = 5,1.10^{-3}M$







Do $K_{a1} >> K_{a2} >> K_{a3} \Rightarrow$ Bỏ qua nấc phân li thứ hai và thứ ba của axit photphoric, trong dung dịch chủ yếu xảy ra cân bằng duy nhất:



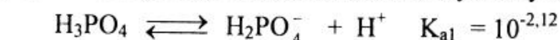
C $\quad 5,1.10^{-3}$

[ ] $\quad 5,1.10^{-3} - x \qquad x \qquad x$

$$\Rightarrow K_{a1} = \frac{x^2}{5,1.10^{-3} - x} = 10^{-2,12} \Rightarrow x^2 + 10^{-2,12}x - 5,1.10^{-5,12} = 0 \Rightarrow x = 10^{-2,45}M$$

$\Rightarrow [H^+] = 10^{-2,45}M \rightarrow pH = 2,45.$

c) Tương tự như trên, trong dung dịch H_3PO_4 chủ yếu xảy ra cân bằng:



C $\quad 10^{-3}$

[ ] $\quad 10^{-3} - x \qquad x \qquad x$

$$\Rightarrow K_{a1} = \frac{x^2}{10^{-3} - x} = 10^{-2,12} \Rightarrow x^2 + 10^{-2,12}x - 10^{-5,12} = 0 \Rightarrow x = 10^{-3,05}M$$

$\Rightarrow [H^+] = 10^{-3,05}M$

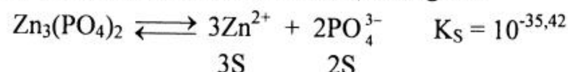
Thành phần cân bằng trong dung dịch H_3PO_4 $10^{-3}M$:

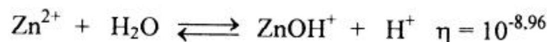
$$[H_2PO_4^-] = [H^+] = 10^{-3,05}M; [H_3PO_4] = 10^{-3} - 10^{-3,05} = 10^{-3,96}M$$

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{K_{a2}[H_2PO_4^-]}{[H^+]} = 10^{-7,21}M; \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3,05}} = 10^{-10,95}M$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{K_{a3}[HPO_4^{2-}]}{[H^+]} = \frac{10^{-12,35}.10^{-7,21}}{10^{-3,05}} = 10^{-16,51}M$$

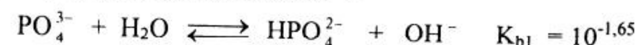
d) Gọi S (mol/l) là độ tan của $Zn_3(PO_4)_2$ trong đất:

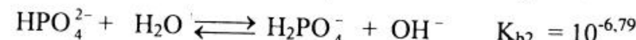




$$\Rightarrow \frac{[ZnOH^+]}{[Zn^{2+}]} = \frac{\eta}{[H^+]} = \frac{10^{-8,96}}{10^{-7}} = 10^{-1,96} << 1$$

$\rightarrow$ Bỏ qua sự tạo phức hiđroxo của Zn^{2+}.







$$\Rightarrow C_{PO_4^{3-}} = 2S = [PO_4^{3-}](1 + K_{a3}^{-1}[H^+] + K_{a2}^{-1}K_{a3}^{-1}[H^+]^2 + K_{a1}^{-1}K_{a2}^{-1}K_{a3}^{-1}[H^+]^3)$$

Ở pH = 7 $\Rightarrow [H^+] = 10^{-7}M \Rightarrow 2S = 5,87.10^5[PO_4^{3-}]$

$$\Rightarrow [PO_4^{3-}] = \frac{2S}{5,87.10^5} = 3,4.10^{-6}S$$

$$\Rightarrow [Zn^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2 = K_S = (3S)^3(3,4.10^{-6}S)^2$$

$$\Rightarrow S = \sqrt[5]{\frac{K_S}{3^3.2^2.(3,4.10^{-6})^2}} = \sqrt[5]{\frac{10^{-35,42}}{3^3.2^2.(3,4.10^{-6})^2}} = 10^{-5,3}M$$

12.

a) Kim loại D dùng để khử các vết oxi, cho muối màu xanh phải là Cu.

Thành phần F có thể xác định từ các số liệu phân tích:

$$n_{Cu} : n_{Cl} = \frac{37,28}{63,54} : \frac{41,60}{35,45} = 1:2 \Rightarrow \text{F là } CuCl_2.nH_2O$$

(do $\%m_{Cu} + \%m_{Cl} < 100\%$ nên trong F phải có nước).

Khối lượng mol của F: $\frac{63,54}{0,3728} = 170,4 = M_{CuCl_2} + 36$

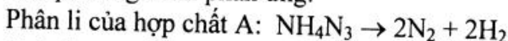
$\Rightarrow$ Công thức của F là $CuCl_2.2H_2O$.

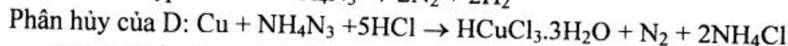
Hợp chất E có nhiều Cl hơn F; điều này cho phép giả thiết rằng nó tạo nên tinh thể hiđrat của axit phức. Các anion sau đây có thể giả định để cho ăn khớp với giả thiết trên. Một nguyên tử Cl thêm cho 1 đơn vị công thức, nó cho công thức khối lượng sau: $M = \frac{35,45.3}{0,4733} = 224,7 = M_{HCuCl_3} + 54 \Rightarrow$ E là $HCuCl_3.3H_2O$

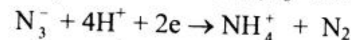
Hai nguyên tử Cl thêm cho 1 đơn vị công thức. Trong trường hợp này, tính cho thành phần sau $H_2CuCl_4.5H_2O$; hợp chất này rất không bền.

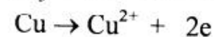
Tính thành phần cho A: Nó là muối mà không chứa oxi và cả B và C đều là khí ở điều kiện thường. Trong lúc đó cation rõ ràng là có chứa N. Mặc khác, A chỉ có 8 nguyên tử trong phân tử $\Rightarrow$ Cation là NH_4^+ và anion là $N_3^- \Rightarrow$ Công thức của A là NH_4N_3

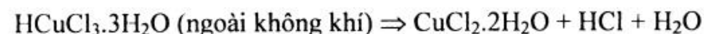
Các phương trình phản ứng:

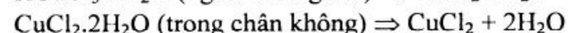




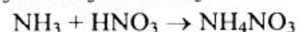


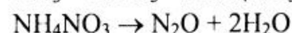


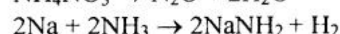

$HCuCl_3.3H_2O$ (ngoài không khí) $\Rightarrow CuCl_2.2H_2O + HCl + H_2O$

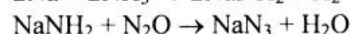

$CuCl_2.2H_2O$ (trong chân không) $\Rightarrow CuCl_2 + 2H_2O$

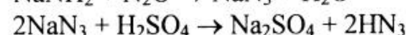
b) Điều chế NH_4N_3 từ NH_3 và HNO_3

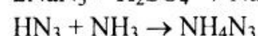

$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$


$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$


$2Na + 2NH_3 \rightarrow 2NaNH_2 + H_2$


$NaNH_2 + N_2O \rightarrow NaN_3 + H_2O$

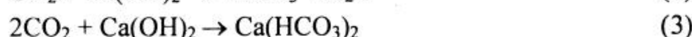

$2NaN_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HN_3$

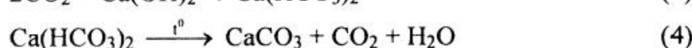

$HN_3 + NH_3 \rightarrow NH_4N_3$

13. a) Các phương trình phản ứng:

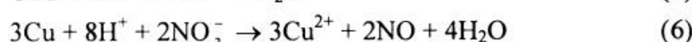

$CO + CuO \rightarrow Cu + CO_2$ (1)


$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$ (2)


$2CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$ (3)


$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t^0} CaCO_3 + CO_2 + H_2O$ (4)


$CuO + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O$ (5)


$3Cu + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$ (6)

b) $n_{CO_2(2)} = n_{Ca(OH)_2(2)} = n_{CaCO_3} = \frac{1}{100} = 0,01 mol$

$n_{CO_2(3)} = 2n_{Ca(OH)_2(3)} = 2(0,015 - 0,01) = 0,01 mol \Rightarrow \Sigma n_{CO_2} = 0,02$ mol

(1) $\Rightarrow n_{Cu} = n_{CuO}$ phản ứng $= n_{CO_2} = 0,02$ mol $\Rightarrow n_{CuO}$ còn $= 0,06$ mol

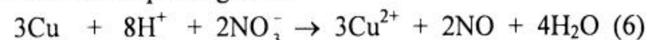
(5) $\Rightarrow n_{H^+}$ phản ứng $= 2n_{CuO} = 0,12$ mol

$\Rightarrow n_{H^+}$ phản ứng (6) $= 0,16 - 0,12 = 0,04$ mol

(6) $\Rightarrow n_{NO} = \frac{1}{4}n_{H^+} = \frac{0,04}{4} = 0,01 mol \Rightarrow V_1 = 22,4.0,01 = 0,224$ lít

n_{Cu} dư $= 0,02 - 0,015 = 0,005$ mol

Khi thêm $\frac{3,04}{3}$ mol HCl vào hỗn hợp thì trong môi trường axit, ion NO_3^- tiếp tục oxi hóa Cu theo phương trình:

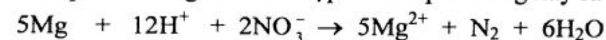

$3Cu + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$ (6)

$5.10^{-3} \rightarrow \frac{0,04}{3} \rightarrow \frac{0,01}{3} \rightarrow \frac{0,01}{3}$

$\Rightarrow V_2 = \frac{0,01}{3}.22,4 = \frac{0,224}{3}$ lít ; n_{H^+} còn $= \frac{3,04}{3} - \frac{0,04}{3} = 1 mol$

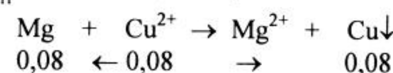
$n_{NO_3^-}$ còn $= n_{NO_3^-}$ ban đầu $- n_{NO} = 0,16 - (0,01 + \frac{0,01}{3}) = \frac{0,44}{3}$ mol

Khi thêm tiếp 1 mol Mg vào hỗn hợp thì các phản ứng xảy ra theo thứ tự:


$5Mg + 12H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 5Mg^{2+} + N_2 + 6H_2O$

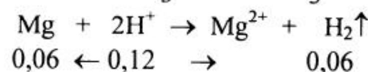
$\frac{1,1}{3} \leftarrow 0,88 \leftarrow \frac{0,44}{3} \rightarrow \frac{0,22}{3}$

$\Rightarrow n_{H^+}$ còn $= 1 - 0,88 = 0,12$ mol


$Mg + Cu^{2+} \rightarrow Mg^{2+} + Cu\downarrow$

$0,08 \leftarrow 0,08 \rightarrow 0,08$

$\Rightarrow n_{Mg}$ còn $= 1 - \frac{1,1}{3} - 0,08 = \frac{1,66}{3}$ mol


$Mg + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2\uparrow$

$0,06 \leftarrow 0,12 \rightarrow 0,06$

$\Rightarrow V_3 = (\frac{0,22}{3} + 0,06).22,4 = \frac{8,96}{3}$ lít

b) $m_{Cu} = 0,08.64 = 6,12$ gam; $m_{Mg} = 24(\frac{1,66}{3} - 0,06) = 11,84$ gam

14. Công thức phân tử của muối A:

$n_{NaOH} = \frac{200.1,2}{100.40} = 0,06 mol$

Khối lượng sản phẩm khí :

$m_{khí} = m_A - m_{chất\ rắn} = 8,08 - 1,6 = 6,48$ gam

Khi sản phẩm khí qua dung dịch NaOH thì NaOH hấp thụ khí và làm cho khối lượng dung dịch thành:

$m_{dd} = 200 + 6,48 = 206,48$ g

Vì dung dịch sau phản ứng có nồng độ 2,47%, nên khối lượng muối trong dung dịch là:

$m_{muối} = \frac{206,48.2,47}{100} = 5,1$ gam

Sản phẩm khi tác dụng vừa đủ với NaOH tạo nên muối do đó lượng Na có trong NaOH đều chuyển vào muối.

Khối lượng Na có trong muối : $m_{Na} = 0,06.23 = 1,38$ gam

Khối lượng gốc axit của muối :

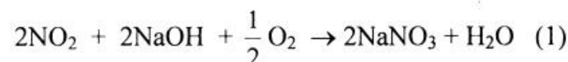
$m_{gốc\ axit} = 5,1 - 1,38 = 3,72$ gam

Gốc axit	Muối Na	Số mol gốc X	Khối lượng mol phân tử gốc X
Hóa trị 1	NaX	$n_x = n_{Na} = 0,06$ mol	$M_x = \frac{3,72}{0,06} = 62$ ứng với NO_3^-

Hóa trị 2	Na_2X	$n_x = \frac{n_{Na}}{2} = 0{,}03$ mol	$M_M = \frac{3{,}72}{0{,}03} = 124$ không có gốc axit
Hóa trị 3	Na_3X	$n_x = \frac{n_{Na}}{3} = 0{,}02$ mol	$M_x = \frac{3{,}72}{0{,}02} = 186$ không có gốc axit

Vậy muối A là muối nitrat.

Muối nitrat A không thể là muối nitrat của kim loại kiềm vì chất rắn tạo thành do sự nhiệt phân tan trong nước và chất khí có tác dụng với dung dịch NaOH tạo 1 muối. Do đó khí tạo thành có NO_2 và O_2 .



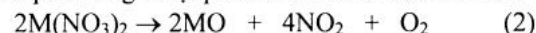
$$2NO_2 + 2NaOH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2NaNO_3 + H_2O \quad (1)$$

$$0{,}06 \leftarrow 0{,}06 \rightarrow 0{,}015$$

$\Rightarrow m_{NO_2} = 46.0{,}06 = 2{,}76$ gam

Gọi M là kim loại trong muối A có hóa trị lần lượt là 2, 3, 4. Vì khi nung A số oxi hóa của kim loại không thay đổi nên các muối nitrat này khi nung không cho kim loại đơn chất có số oxi hóa bằng 0.

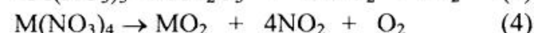
Phương trình phản ứng nhiệt phân các muối nitrat như sau:



$$2M(NO_3)_2 \rightarrow 2MO + 4NO_2 + O_2 \quad (2)$$



$$4M(NO_3)_3 \rightarrow 2M_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2 \quad (3)$$



$$M(NO_3)_4 \rightarrow MO_2 + 4NO_2 + O_2 \quad (4)$$

(một peroxit)

• Nếu muối A là muối nitrat gồm các tinh thể ngậm nước thì khi nhiệt phân ngoài NO_2 và O_2 thì còn có hơi nước thoát ra.

Theo các phương trình phản ứng (2), (3), (4) thì tỉ lệ giữa NO_2 và O_2 là:

$$n_{NO_2} : n_{O_2} = 4:1 \Rightarrow n_{O_2} = 0{,}015 \text{ mol}$$

$\Rightarrow m_{H_2O} = m_{khi} - (m_{NO_2} + m_{O_2}) = 6{,}48 - (0{,}015.32 + 2{,}76) = 3{,}24$ gam

$\Rightarrow n_{H_2O} = \frac{3{,}24}{18} = 0{,}18$ mol

Vậy muối nitrat là muối kết tinh có ngậm nước $M(NO_3)_n.mH_2O$: $\frac{0{,}06}{n}$ mol

$\Rightarrow \frac{0{,}06M}{n} + 3{,}72 + 3{,}24 = 8{,}08 \Rightarrow M = \frac{56n}{3} \Rightarrow n = 3$ và $M = 56$ (Fe)

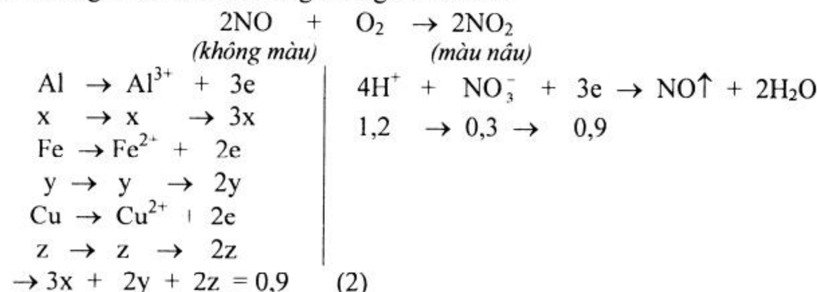
$\Rightarrow n_{H_2O} = \frac{0{,}06m}{3} = 0{,}18 \Rightarrow m = 9 \Rightarrow$ Công thức của muối A là $Fe(NO_3)_3.9H_2O$

15. a) $n_{NO_3^-} = 0{,}5$ (mol) ; $n_{H^+} = 0{,}5.2 + 0{,}2.1 = 1{,}2$ (mol)

Đặt 20,7 gam X $\begin{cases} Al: x \text{ (mol)} \\ Fe: y \text{ (mol)} \\ Cu: z \text{ (mol)} \end{cases} \rightarrow 27x + 56y + 64z = 20{,}7 \quad (1)$

Vì tính khử $Fe^{2+} <$ Cu nên khi Cu vừa tan hết thì Fe^{2+} chưa bị oxi hoá lên Fe^{3+}.

Khí không màu hoá nâu trong không khí là NO.



$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

(không màu) *(màu nâu)*

$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$ | $4H^+ + NO_3^- + 3e \rightarrow NO\uparrow + 2H_2O$

$x \rightarrow x \rightarrow 3x$ | $1{,}2 \rightarrow 0{,}3 \rightarrow 0{,}9$

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$

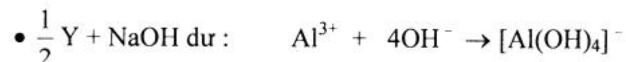
$y \rightarrow y \rightarrow 2y$

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$

$z \rightarrow z \rightarrow 2z$

$\rightarrow 3x + 2y + 2z = 0{,}9 \quad (2)$

Dung dịch Y chứa Al^{3+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, NO_3^- và Cl^-.



• $\frac{1}{2}$ Y + NaOH dư : $Al^{3+} + 4OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$



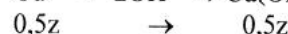
$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow$$



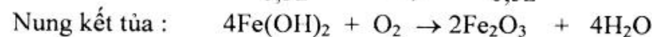
$$0{,}5y \rightarrow 0{,}5y$$



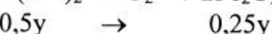
$$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow$$



$$0{,}5z \rightarrow 0{,}5z$$



Nung kết tủa : $4Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 4H_2O$



$$0{,}5y \rightarrow 0{,}25y$$



$$Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$$



$$0{,}5z \quad 0{,}5z$$

$\Rightarrow m_Z = 160.0{,}25y + 80.0{,}5z = 12 \Rightarrow y + z = 0{,}3 \quad (3)$

Giải hệ (1), (2), (3) ta được : x = 0,1 (mol) ; y = z = 0,15 (mol)

Phần trăm số mol của mỗi kim loại trong X là:

$$\%n_{Al} = \frac{0{,}1}{0{,}4}.100\% = 25\% \;;\; \%n_{Fe} = \%n_{Cu} = \frac{0{,}15}{0{,}4}.100\% = 37{,}5\%$$

b) Dung dịch Y chứa: 0,1 mol Al^{3+} ; 0,15 mol Fe^{2+} ; 0,15 mol Cu^{2+}; 0,5 mol Na^+ ; 0,2 mol NO_3^-; 1,2 mol Cl^-.

$$[Al^{3+}] = \frac{0{,}1}{0{,}7} = 0{,}143\,M \;;\; [Fe^{2+}] = [Cu^{2+}] = \frac{0{,}15}{0{,}7} = 0{,}214\,M\;;$$

$$[Na^+] = \frac{0{,}5}{0{,}7} = 0{,}714\,M \;;\; [NO_3^-] = \frac{0{,}2}{0{,}7} = 0{,}285\,M\;;$$

$$[Cl^-] = \frac{1{,}2}{0{,}7} = 1{,}71\,M$$

16.

a) Xét phản ứng: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$. Ta có:

$$\Delta H^o = \Delta H^0_{H_2O} - \Delta H^0_{H^+} - \Delta H^0_{OH^-}$$

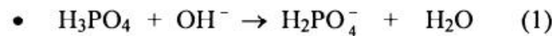
Vì $\Delta H^0_{H^+} = 0$ nên:

$$\Delta H^o = \Delta H^0_{H_2O} - \Delta H^0_{OH^-} = -56\ kJ.mol^{-1}$$

$$\Delta S^0 = S^0_{H_2O} - S^0_{H^+} - S^0_{OH^-}$$

Vì $S^0_{H^+} = 0$ nên

$$\Delta S^0 = S^0_{H_2O} - S^0_{OH^-} = 81\ J.mol^{-1}K^{-1}$$



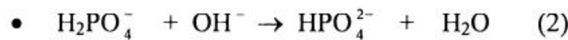
- $H_3PO_4 + OH^- \rightarrow H_2PO_4^- + H_2O$ (1)

$$\Rightarrow \Delta H^0_1 = \Delta H^0_{H_2PO_4^-} + \Delta H^0_{H_2O} - \Delta H^0_{OH^-} - \Delta H^0_{H_3PO_4} = -1296 - 56 + 1288$$

$$= -64\ kJ.mol^{-1}$$

$$\Delta S^0_1 = S^0_{H_2PO_4^-} + S^0_{H_2O} - S^0_{OH^-} - S^0_{H_3PO_4} = 90 + 81 - 158 = 13\ J.mol^{-1}K^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta G^0_1 = \Delta H^0_1 - T.\Delta S^0_1 = -64 - 298.0{,}013 = -67{,}874\ kJ.mol^{-1}$$



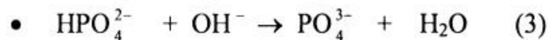
- $H_2PO_4^- + OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$ (2)

$$\Rightarrow \Delta H^0_2 = \Delta H^0_{HPO_4^{2-}} + \Delta H^0_{H_2O} - \Delta H^0_{OH^-} - \Delta H^0_{H_2PO_4^-} = -1292 - 56 + 1296$$

$$= -52\ kJ.mol^{-1}$$

$$\Delta S^0_2 = S^0_{HPO_4^{2-}} + S^0_{H_2O} - S^0_{OH^-} - S^0_{H_2PO_4^-} = -33 + 81 - 90 = -42\ J.mol^{-1}K^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta G^0_2 = \Delta H^0_2 - T.\Delta S^0_2 = -52 + 298.0{,}042 = -39{,}484\ kJ.mol^{-1}$$

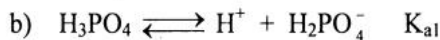


- $HPO_4^{2-} + OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + H_2O$ (3)

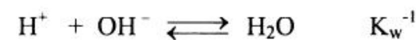
Tương tự như trên, ta có:

$$\Delta H^0_3 = -1277 - 56 + 1292 = -41 kJ.mol^{-1}$$

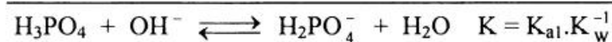
$$\Rightarrow \Delta G^0_3 = -9{,}4\ kJ.mol^{-1}$$



b) $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$ $\quad K_{a1}$



$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$ $\quad K_w^{-1}$



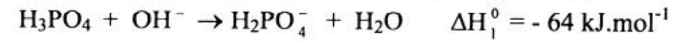
$H_3PO_4 + OH^- \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_2O$ $\quad K = K_{a1}.K_W^{-1}$

Ta có:

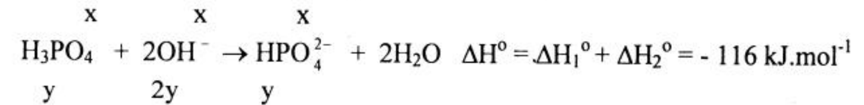
$$\Delta G^0_1 = -RTlnK$$

$$\Rightarrow K = e^{\frac{-\Delta G^0_1}{RT}} = e^{\frac{67874}{8{,}314.298}} = 7{,}9.10^{11} \Rightarrow K_{a1} = K.K_w = 7{,}9.10^{11}.10^{-14} = 7{,}9.10^{-3}$$

c) Gọi x, y lần lượt là số mol NaH_2PO_4 và Na_2HPO_4 sinh ra.



$H_3PO_4 + OH^- \rightarrow H_2PO_4^- + H_2O$ $\quad \Delta H^0_1 = -64\ kJ.mol^{-1}$



x $\quad$ x $\quad$ x

$H_3PO_4 + 2OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + 2H_2O$ $\quad \Delta H^o = \Delta H_1^o + \Delta H_2^o = -116\ kJ.mol^{-1}$

y $\quad$ 2y $\quad$ y

Ta có: $\begin{cases} 64x + 116y = 0{,}09 \\ \dfrac{x+y}{0{,}1} + \dfrac{x+2y}{0{,}1} = 0{,}025 \end{cases} \Rightarrow x = y = 5.10^{-4}$ mol

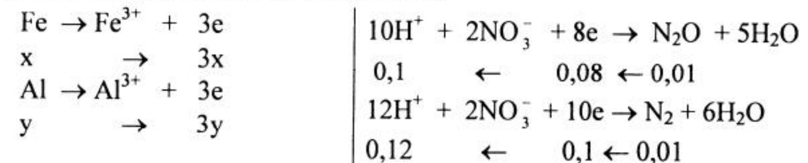
Vậy: $V_{dung\,dịch\,H_3PO_4} = \dfrac{x+y}{0{,}1} = 10^{-2}$ lít

$V_{dung\,dịch\,NaOH} = \dfrac{x+2y}{0{,}1} = 1{,}5.10^{-2}$ lít

17. a) Đặt số mol N_2O và N_2 lần lượt bằng a và b, ta có:

$$\begin{cases} a + b = \dfrac{0{,}448}{22{,}4} = 0{,}02 \\ \dfrac{44a + 28b}{0{,}02} = 1{,}2414.29 = 36 \end{cases} \Rightarrow a = b = 0{,}01\,mol$$

Đặt số mol Fe và Al lần lượt bằng x và y.



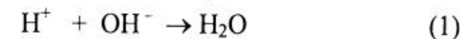
$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$	$10H^+ + 2NO_3^- + 8e \rightarrow N_2O + 5H_2O$
x $\rightarrow$ 3x	0,1 $\leftarrow$ 0,08 $\leftarrow$ 0,01
$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$	$12H^+ + 2NO_3^- + 10e \rightarrow N_2 + 6H_2O$
y $\rightarrow$ 3y	0,12 $\leftarrow$ 0,1 $\leftarrow$ 0,01

Vì n_{H^+}(phản ứng)$= 0{,}22\,mol < n_{H^+}$(ban đầu)$= 0{,}3\,mol \Rightarrow HNO_3$ còn nên không tạo muối Fe^{2+}. Ta có:

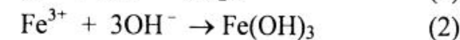
$$\begin{cases} 56x + 27y = 2{,}2 \\ 3x + 3y = 0{,}18 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0{,}02\,mol \\ y = 0{,}04\,mol \end{cases}$$

Vậy $\%m_{Fe} = \dfrac{0{,}02.56}{2{,}2}.100\% = 50{,}9\%$ và $\%m_{Al} = 49{,}1\%$

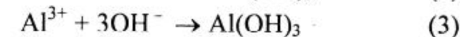
b) Thêm NaOH vào dung dịch B: H^+ (0,15.2-0,22 = 0,08 mol); Fe^{3+} 0,02 mol; Al^{3+} 0,04 mol và NO_3^-.



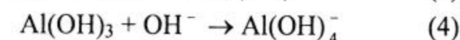
$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ (1)



$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$ (2)



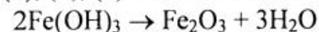
$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$ (3)



$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^-$ (4)

$\Rightarrow n_{OH^-(1,2,3,4)} = n_{H^+} + 3n_{Fe^{3+}} + 4n_{Al^{3+}} = 0,3\,mol < n_{OH^-(ban\,đầu)} = \frac{13,6}{40} = 0,34\,mol$

$\Rightarrow$ Sau (1), (2), (3), (4) vẫn còn dư OH^-, kết tủa D là $Fe(OH)_3$ 0,02mol.


$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$

$\Rightarrow m_{rắn} = m_{Fe_2O_3} = 0,01.160 = 1,6\,gam$

c) Thêm HCl vào dung dịch E chứa OH^- 0,04 mol; $Al(OH)_4^-$ 0,04 mol và NO_3^-


$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$ (5)


$Al(OH)_4^- + H^+ + H_2O \rightarrow Al(OH)_3$ (6)


$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$ (7)

$n_{Al(OH)_3} = \frac{2,34}{78} = 0,03\,mol < n_{Al(OH)_4^-} = 0,04\,mol$ nên ta xét hai trường hợp sau:

• *Trường hợp 1:* Xảy ra (5), (6) và $Al(OH)_4^-$ còn

$\Rightarrow n_{H^+} = n_{OH^-} + n_{Al(OH)_3} = 0,04 + 0,03 = 0,07mol \Rightarrow V = \frac{0,07}{0,5} = 0,14\,lít$

• *Trường hợp 2:* Xảy ra (5), (6), (7).

$n_{Al(OH)_3(7)} = 0,04 - 0,03 = 0,01\,mol$

$n_{H^+} = n_{OH^-} + n_{Al(OH)_4^-} + 3n_{Al(OH)_3(7)} = 0,04 + 0,04 + 0,03 = 0,11\,mol$

$\Rightarrow V = \frac{0,11}{0,5} = 0,22\,lít$

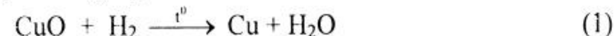
18. a) Theo bài ra oxit X có 80% khối lượng là kim loại. Gọi X là M_2O_n

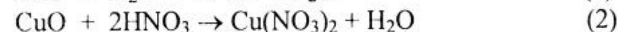
Ta có $\%m_M = \frac{2M}{2M+16n}.100\% = 80\% \Rightarrow M = 32n$

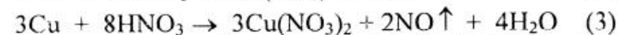
Vì n là hóa trị của kim loại M nên giá trị duy nhất phù hợp là n = 2, M = 64

Vậy X là CuO.

Các phương trình phản ứng xảy ra:


$CuO + H_2 \xrightarrow{t^0} Cu + H_2O$ (1)


$CuO + 2HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2O$ (2)


$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$ (3)

Vì muối sinh ra là $Cu(NO_3)_2$ nên muối thu được có thể là $Cu(NO_3)_2.nH_2O$

Theo phương trình phản ứng (1), (2), (3) thì ở phản ứng (1) CuO dư hay hết, cuối cùng đều tạo muối $Cu(NO_3)_2$ nên ta có:

$n_{Cu(NO_3)_2} = n_{CuO} = \frac{a}{80}\,mol \Rightarrow n_{Cu(NO_3)_2.nH_2O} = \frac{a}{80}\,mol$

$\Rightarrow m_{Cu(NO_3)_2.nH_2O} = \frac{a}{80}(188+18n) = 3,475a \Rightarrow n = 5$

$\Rightarrow$ Muối Z là $Cu(NO_3)_2.5H_2O$

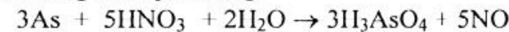
b) Theo phương trình phản ứng (1) khối lượng chất rắn giảm đi chính là khối lượng O đã bị H_2 lấy đi từ CuO (bất kể phản ứng đó có hiệu suất như thế nào, chất nào dư). Vậy: m_O = (a - b) gam

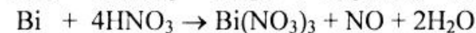
Theo phương trình phản ứng (1): $n_{Cu} = n_{O\,(trong\,CuO\,phản\,ứng)} = \frac{a-b}{16}$ mol.

Theo phản ứng (3) thì $n_{NO} = \frac{2}{3}n_{Cu} = \frac{2}{3}.\frac{a-b}{16} = \frac{a-b}{24}$ mol

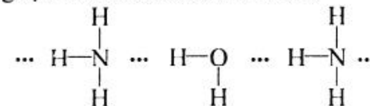
$\Rightarrow V_{NO} = 22,4.\frac{a-b}{24} = \frac{2,8(a-b)}{3}$ lít

19. a) Phương trình phản ứng:


$3As + 5HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 3H_3AsO_4 + 5NO$

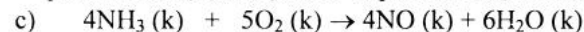

$Bi + 4HNO_3 \rightarrow Bi(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$

b) • *Tính tan:* NH_3 tan tốt hơn PH_3 trong nước, do phân tử phân cực hơn và có khả năng tạo liên kết hidro với nước.



• *Tính bazơ* : NH_3 có tính bazơ mạnh hơn PH_3, do liên kết N-H phân cực mạnh hơn liên kết P-H, làm cho nguyên tử N trong phân tử NH_3 giàu electron hơn, dễ dàng nhận proton hơn (một nguyên nhân nữa giải thích cho điều này là ion NH_4^+ bền hơn PH_4^+).

• *Tính khử:* PH_3 có tính khử mạnh hơn nhiều so với NH_3, do nguyên tử P là một phi kim có độ âm điện nhỏ và phân tử PH_3 kém bền hơn NH_3.

c)

$4NH_3\,(k) + 5O_2\,(k) \rightarrow 4NO\,(k) + 6H_2O\,(k)$

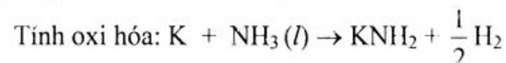
$\Delta H = 4\Delta H_{NO} + 6\Delta H_{H_2O} - 4\Delta H_{NH_3}$

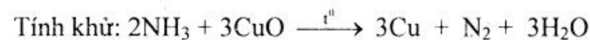
$\Rightarrow \Delta H = 4.90 + 6.(-242) - 4.(-46) = -908\,kJ$

Vì phản ứng là tỏa nhiệt, nên để tăng hiệu suất cần giảm nhiệt độ. Tuy nhiên nếu hạ nhiệt độ quá thấp sẽ làm giảm tốc độ phản ứng, nên thực tế phản ứng này được tiến hành ở 850-900°C và có xúc tác Pt. Vì phản ứng thuận là chiều làm tăng số phân tử khí, nên để tăng hiệu suất phản ứng cần giảm áp suất. Tuy nhiên, điều kiện áp suất gây tăng giá thành công nghệ sản xuất, nên ta chỉ dùng áp suất thường (1atm).

20.

a) NH_3 vừa có tính oxi hóa, vừa có tính khử :


Tính oxi hóa: $K + NH_3\,(l) \rightarrow KNH_2 + \frac{1}{2}H_2$


Tính khử: $2NH_3 + 3CuO \xrightarrow{t^0} 3Cu + N_2 + 3H_2O$

KNH_2 là một bazơ, NH_4Cl là axit và $Al(NH_2)_3$ có tính lưỡng tính.

Phản ứng trung hòa: $KNH_2 + NH_4Cl \rightarrow KCl + 2NH_3$

Phản ứng của chất lưỡng tính với axit: $Al(NH_2)_3 + 3NH_4Cl \rightarrow AlCl_3 + 6NH_3$

Phản ứng của chất lưỡng tính với bazơ: $Al(NH_2)_3 + KNH_2 \rightarrow K[Al(NH_2)_4]$

b) Tính hiệu ứng nhiệt:

$$E_1 = (2E_{NH_3} + \frac{3}{2}E_{O_2}) - (E_{N_2} + 3E_{H_2O})$$

$$\Rightarrow E_1 = 2.1161 + \frac{3}{2}.493 - 942 - 3.919 = -637,5 \text{ kJ}.$$

$$E_2 = (2E_{NH_3} + \frac{5}{2}E_{O_2}) - (2E_{NO} + 3E_{H_2O})$$

$$\Rightarrow E_2 = 2.1161 + \frac{5}{2}.493 - 2.627 - 3.919 = -456,5 \text{ kJ}.$$

- Phản ứng (1) có ΔH âm hơn nên phản ứng (1) dễ xảy ra hơn.
- Nếu có xúc tác thì năng lượng hoạt hoá sẽ giảm và tốc độ phản ứng sẽ tăng, do đó để thực hiện phản ứng (2) cần có xúc tác.

Chuyên đề 6.	NHÓM CACBON

A. LÍ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

I. KHÁI QUÁT VỀ NHÓM CACBON

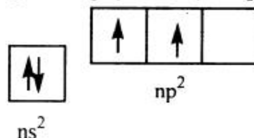
1.Vị trí của nhóm cacbon trong bảng tuần hoàn

Nhóm cacbon bao gồm các nguyên tố cacbon (C), silic (Si), gemani (Ge), thiếc (Sn) và chì (Pb). Chúng đều thuộc các nguyên tố p.

2. Tính chất chung của các nguyên tố nhóm cacbon

a) Cấu hình electron

Lớp ngoài cùng của nguyên tử (ns^2np^2) có 4 electron:



Ở trạng thái cơ bản, nguyên tử của các nguyên tố nhóm cacbon có hai electron độc thân, do đó chúng có thể tạo thành hai liên kết cộng hoá trị. Khi được kích thích, một electron trong cặp electron của phân lớp ns có thể chuyển sang obitan p còn trống của phân lớp np. Khi đó, nguyên tử của các nguyên tố nhóm cacbon có 4 electron độc thân, chúng có thể tạo thành 4 liên kết cộng hoá trị. Trong các hợp chất chúng có số oxi hoá + 4, + 2 và - 4 tuỳ thuộc vào độ âm điện của các nguyên tố liên kết với chúng.

b) Sự biến đổi tính chất của các đơn chất

- Từ cacbon đến chì tính phi kim giảm dần, tính kim loại tăng dần. Cacbon và silic là các nguyên tố phi kim, gemani vừa có tính kim loại vừa có tính phi kim, còn thiếc và chì là các kim loại.
- Trong cùng một chu kì, khả năng kết hợp electron của cacbon kém hơn nitơ và của silic kém hơn photpho, nên cacbon và silic là những phi kim kém hoạt động hơn nitơ và photpho.

3. Sự biến đổi tính chất của đơn chất

- Tất cả các nguyên tố nhóm cacbon đều tạo được hợp chất với hiđro có công thức chung RH_4. Độ bền nhiệt của các hợp chất hiđrua này giảm nhanh từ CH_4 đến PbH_4.
- Các nguyên tố nhóm cacbon tạo với oxi hai loại oxit là RO và RO_2, trong đó R có số oxi hoá tương ứng là + 2 và + 4. CO_2 và SiO_2 là oxit axit, còn các oxit GeO_2, SnO_2, PbO_2 và các hiđroxit tương ứng của chúng là các hợp chất lưỡng tính.
- Ngoài khả năng tạo liên kết cộng hoá trị với các nguyên tử của nguyên tố khác, các nguyên tử cacbon còn có thể liên kết với nhau tạo thành mạch. Mạch cacbon có thể gồm hàng chục, hàng trăm nguyên tử cacbon.

II. CACBON

1. Tính chất vật lí

Cacbon tạo thành một số dạng thù hình, khác nhau về tính chất vật lí. Sau đây là một số dạng thù hình của cacbon.

- *Kim cương:* Là chất tinh thể không màu, trong suốt, không dẫn điện, dẫn nhiệt kém, có khối lượng riêng là 3,51 gam/cm^3. Tinh thể kim cương thuộc loại tinh thể nguyên tử điển hình, trong đó mỗi nguyên tử cacbon tạo bốn liên kết cộng hoá trị bền với bốn nguyên tử cacbon lân cận nằm trên các đỉnh của hình tứ diện đều. Mỗi nguyên tử cacbon ở đỉnh lại liên kết với bốn nguyên tử cacbon khác. Độ dài liên kết C-C bằng 0,154 nm. Do cấu trúc này nên kim cương là chất cứng nhất trong tất cả các chất.
- *Than chì :* Là tinh thể màu xám đen, có ánh kim, dẫn điện tốt nhưng kém kim loại. Tinh thể than chì có cấu trúc lớp. Trong một lớp, mỗi nguyên tử cacbon liên kết theo kiểu cộng hoá trị với ba nguyên tử cacbon lân cận nằm ở đỉnh của một tam giác đều. Độ dài liên kết C-C bằng 0,142 nm. Khoảng cách giữa hai lớp lân cận nhau là 0,34 nm. Các lớp liên kết với nhau bằng lực tương tác yếu, nên các lớp dễ tách khỏi nhau.
- *Fuleren:* Một dạng thù hình của C_{60}, C_{70} mới được phát hiện 1985.

Than điều chế nhân tạo như than cốc, than gỗ, than xương, than muội, ...được gọi chung là than vô định hình. Than gỗ, than xương có cấu trúc xốp, nên chúng có khả năng hấp phụ mạnh các chất khí và chất tan trong dung dịch.

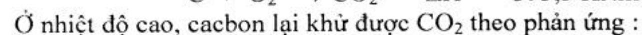
2. Tính chất hoá học

Trong các phản ứng cacbon thể hiện tính khử và tính oxi hoá. Tuy nhiên, tính khử vẫn là tính chất chủ yếu của cacbon.

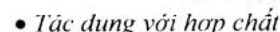
a) Tính khử

• Tác dụng với oxi

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H = -393,5\ KJ.mol^{-1}$$


Ở nhiệt độ cao, cacbon lại khử được CO_2 theo phản ứng :

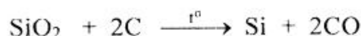
$$C + CO_2 \rightarrow 2CO \qquad \Delta H = +172,5\ KJ.mol^{-1}$$


• Tác dụng với hợp chất

Ở nhiệt độ cao, cacbon khử được nhiều oxit, phản ứng với nhiều hợp chất có tính oxi hoá.

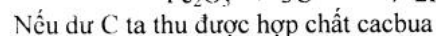
- Tác dụng với oxit:

$$ZnO + C \xrightarrow{t^o} Zn + CO$$



$$SiO_2 + 2C \xrightarrow{t^o} Si + 2CO$$

$$Fe_2O_3 + 3C \xrightarrow{t^o} 2Fe + 3CO$$


Nếu dư C ta thu được hợp chất cacbua

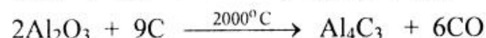
$$3Fe + C \xrightarrow{t^o} Fe_3C \text{ (xementic)}$$



$$Si + C \xrightarrow{t^o} SiC \text{ (silic cacbua)}$$

Với Al_2O_3, CaO thì C chỉ khử được ở nhiệt độ cao (lò điện):

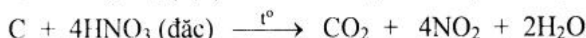
$$CaO + 3C \xrightarrow{2000^oC} CaC_2 + CO$$



$$2Al_2O_3 + 9C \xrightarrow{2000^oC} Al_4C_3 + 6CO$$

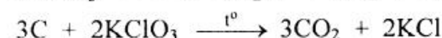
- Tác dụng với hợp chất oxi hóa mạnh

$$C + 2H_2SO_4 \text{ (đặc)} \xrightarrow{t^o} CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$



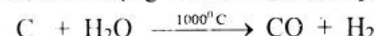
$$C + 4HNO_3 \text{ (đặc)} \xrightarrow{t^o} CO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$$

$$C + 4KNO_3 \xrightarrow{t^o} 2K_2O + CO_2 + 4NO_2$$



$$3C + 2KClO_3 \xrightarrow{t^o} 3CO_2 + 2KCl$$

- Ở nhiệt độ cao, C tác dụng với hơi H_2O theo phản ứng:



$$C + H_2O \xrightarrow{1000^oC} CO + H_2$$

b) Tính oxi hóa của cacbon

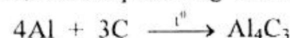
- Tác dụng với hidro



$$C + 2H_2 \xrightarrow[Ni]{500^oC} CH_4$$

- Tác dụng với kim loại

Ở nhiệt độ cao, cacbon phản ứng với một số kim loại tạo thành cacbua kim loại.



$$4Al + 3C \xrightarrow{t^o} Al_4C_3$$

3. Điều chế và ứng dụng

a) Điều chế

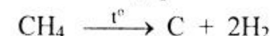
• Kim cương nhân tạo được điều chế từ than chì khi đun nóng lâu than chì ở 3000^0C và dưới áp suất 70.000 - 100.000 atm trong thời gian dài.

• Than chì nhân tạo được điều chế bằng cách nung than cốc ở 2500^0C - 3000^0C trong lò điện, không có không khí.

• Than cốc được điều chế bằng cách nung than đá ở 1000 - 1250^0C trong lò điện, không có không khí.

• Than gỗ được tạo nên khi đốt cháy gỗ trong điều kiện thiếu không khí.

• Than muội được tạo nên khi nhiệt phân metan có chất xúc tác.



$$CH_4 \xrightarrow{t^o} C + 2H_2$$

• Than mỏ được khai thác trực tiếp từ các vỉa than nằm ở độ sâu khác nhau dưới mặt đất.

b) Ứng dụng

• Kim cương làm đồ trang sức. Trong kĩ thuật, kim cương được dùng làm mũi khoan, dao cắt thủy tinh và bột mài.

• Than chì được dùng làm điện cực; làm nồi chén để nấu chảy các hợp kim chịu nhiệt; chế chất bôi trơn, làm bút chì đen.

• Than cốc được dùng làm chất khử trong luyện kim để luyện kim loại từ quặng.

• Than gỗ được dùng để chế thuốc súng đen, thuốc pháo, chất hấp phụ, ...

• Than muội dùng làm chất độn khi lưu hóa cao su, để sản xuất mực in, xi đánh giầy, ...

4. Trạng thái tự nhiên

Trong tự nhiên, kim cương và than chì là cacbon tự do gần như tinh khiết. Ngoài ra, cacbon còn có trong các khoáng vật như canxit (đá vôi, đá phấn, đá hoa, chúng đều chứa $CaCO_3$), magiezit ($MgCO_3$), đolomit ($CaCO_3.MgCO_3$), ... và là thành phần chính của các loại than mỏ (than antraxit, than mỡ, than nâu, than bùn, ..., chúng khác nhau về tuổi địa chất và hàm lượng cacbon). Dầu mỏ, khí đốt thiên nhiên là hỗn hợp các chất khác nhau chứa cacbon, chủ yếu là hidrocacbon.

III. HỢP CHẤT CỦA CACBON

1. Cacbon monoxit, CO

a) Cấu tạo phân tử và tính chất vật lí

O: $2s^22p^4$ [↑↓] [↑↓ | ↑ | ↑]

C: $2s^22p^2$ [↑↓] [↑ | ↑ |]

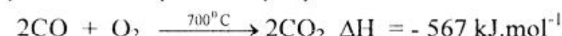
:C: :O: → :C⇚O: hay :C≡O:

• CO là chất khí không màu, không mùi, khó hóa lỏng, khó hóa rắn, tan ít trong nước vì phân tử phân cực yếu (μ_{CO} = 0,118 D).

• CO là khí độc vì nó kết hợp với hemoglobin trong máu tạo phức chất bền cacboxihemoglobin làm cho hemoglobin mất khả năng vận chuyển O_2 đến các tế bào.

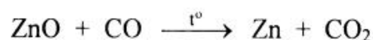
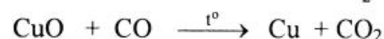
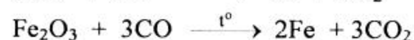
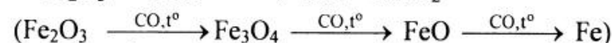
b) Tính chất hóa học

• Thể hiện tính khử mạnh ở nhiệt độ cao:

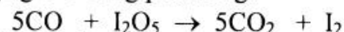


$$2CO + O_2 \xrightarrow{700^oC} 2CO_2 \qquad \Delta H = -567\ kJ.mol^{-1}$$

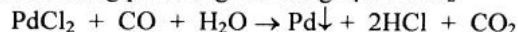
• CO có khả năng khử được các oxit kim loại từ Zn về sau trong dãy điện hóa:


$$ZnO + CO \xrightarrow{t^o} Zn + CO_2$$

$$CuO + CO \xrightarrow{t^o} Cu + CO_2$$

$$Fe_2O_3 + 3CO \xrightarrow{t^o} 2Fe + 3CO_2$$

$$(Fe_2O_3 \xrightarrow{CO,t^o} Fe_3O_4 \xrightarrow{CO,t^o} FeO \xrightarrow{CO,t^o} Fe)$$

• Định lượng CO bằng phản ứng:

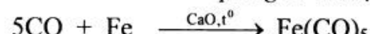

$$5CO + I_2O_5 \rightarrow 5CO_2 + I_2$$

• Nhận biết CO bằng phản ứng với dung dịch $PdCl_2$

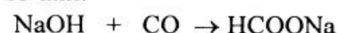

$$PdCl_2 + CO + H_2O \rightarrow Pd\downarrow + 2HCl + CO_2$$
vàng

• CO tham gia nhiều phản ứng kết hợp:


$$CO + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} COCl_2$$
photgen: rất độc


$$5CO + Fe \xrightarrow{CaO,t^o} Fe(CO)_5$$
cacbonyl sắt

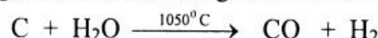
• CO là oxit không tạo muối (không tác dụng với axit và bazơ ở nhiệt độ thường), ở 200^0C và 15 atm:


$$NaOH + CO \rightarrow HCOONa$$
natrifomiat

c) Điều chế

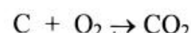
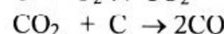
• *Trong công nghiệp*

- Khí CO thường được sản xuất bằng cách cho hơi nước đi qua than nung đỏ:


$$C + H_2O \xrightarrow{1050^0C} CO + H_2$$

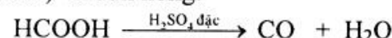
Hỗn hợp khí tạo thành gọi là khí than ướt. Khí than ướt chứa ~ 44% CO, ~ 45% H_2, ~ 5% H_2O và ~ 6% N_2.

- Khí CO còn được sản xuất trong các lò ga bằng cách thổi không khí qua than nung đỏ.


$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO$$

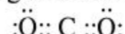
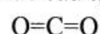
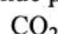
Hỗn hợp khí thu được gọi là khí lò ga (chứa trung bình 25%CO, 70% N_2, 1% các khí khác)

• *Trong phòng thí nghiệm:* CO được điều chế bằng cách cho axit H_2SO_4 đặc vào axit fomic (HCOOH) và đun nóng:


$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4\ đặc} CO + H_2O$$

2. Cacbon đioxit (anhiđrit cacbonic), CO_2

a) Cấu tạo và tính chất vật lí

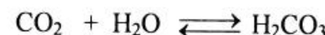
Công thức electron	Công thức cấu tạo	Công thức phân tử
 :Ö:: C ::Ö:	 O=C=O	 CO_2

• Các liên kết C – O trong CO_2 là liên kết cộng hóa trị có cực, nhưng do cấu tạo thẳng, nên phân tử CO_2 là phân tử không phân cực ($\mu = 0$).

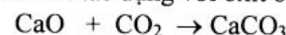
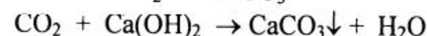
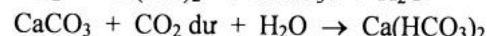
• CO_2 là chất khí không màu, vị chua (khí tạo cho nước giải khát), dễ hóa lỏng, dễ hóa rắn (khi làm lạnh - 76^0C khí CO_2 hóa thành khối rắn gọi là nước đá khô), tan không nhiều trong nước, không duy trì sự cháy. Khí CO_2 là sản phẩm hô hấp của người và động vật, không duy trì sự sống cho động vật nhưng có vai trò quan trọng cho sự sống của động vật.

b) Tính chất hóa học

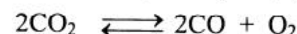
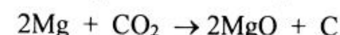
• CO_2 tan vừa trong nước thành axit cacbonic (đa axit yếu)


$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

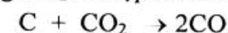
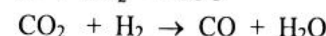
• CO_2 là oxit axit tác dụng với oxit bazơ và bazơ


$$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

$$CaCO_3 + CO_2\ dư + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

• CO_2 khá bền, ở nhiệt độ cao bị nhiệt phân một phần, tác dụng chất khử mạnh:


$$2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2$$

$$2Mg + CO_2 \rightarrow 2MgO + C$$

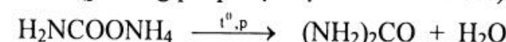
(không dùng CO_2 để dập tắt các đám cháy Al, Mg, K, Zn)


$$C + CO_2 \rightarrow 2CO$$

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$$

• Ở điều kiện thường khí CO_2 khô có thể kết hợp với khí NH_3 khô tạo thành amoni cacbonat:

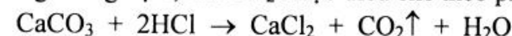

$$CO_2 + 2NH_3 \rightarrow H_2NCOONH_4$$

Muối này không bền khi đun nóng trong khí quyển phân hủy thành CO_2 và NH_3. Khi đun nóng đến 180^0C dưới áp suất 200 atm, amoni cacbonat sẽ mất nước tạo thành urê (phương pháp hiện đại để điều chế urê):

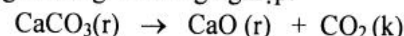

$$H_2NCOONH_4 \xrightarrow{t^o,p} (NH_2)_2CO + H_2O$$

c) Điều chế

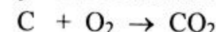
• Trong phòng thí nghiệm, khí CO_2 được điều chế theo phản ứng


$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

• Trong công nghiệp, khí CO_2 được sản xuất bằng cách nung đá vôi ở 900 - 1000^0C trong lò nung vôi công nghiệp:

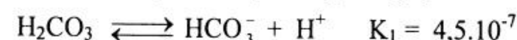
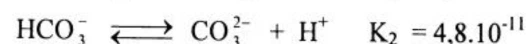

$$CaCO_3(r) \rightarrow CaO\ (r) + CO_2\ (k)$$

Hoặc đốt cháy hoàn toàn than cốc trong không khí:


$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

3. Axit cacbonic (H_2CO_3) và muối cacbonat (CO_3^{2-}), hiđrocacbonat (HCO_3^-)

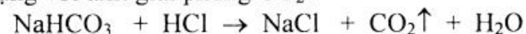
a) H_2CO_3 là một điaxit yếu tồn tại trong dung dịch nước

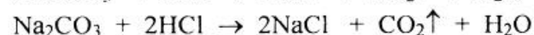

$$H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3^- + H^+ \quad K_1 = 4{,}5.10^{-7}$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H^+ \quad K_2 = 4{,}8.10^{-11}$$

b) Muối CO_3^{2-} ***và*** HCO_3^-

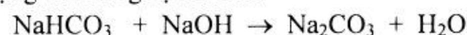
• Tính tan: Muối cacbonat trung hòa của kim loại kiềm (trừ Li_2CO_3), amoni và hiđrocacbonat dễ tan trong nước (trừ $NaHCO_3$ ít tan). Các muối cacbonat trung hòa của những kim loại khác không tan hoặc ít tan trong nước.

• Tác dụng với axit giải phóng CO_2:

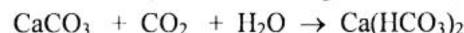

$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$


$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

• Tác dụng với dung dịch kiềm:

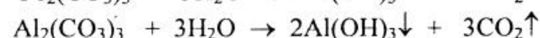

$$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

• Cacbonat của kim loại kiềm thổ không tan, tan được trong nước chứa CO_2

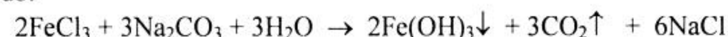

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

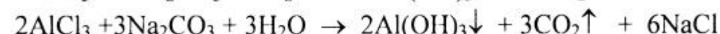
• Muối cacbonat của kim loại hóa trị 3 không tồn tại trong dung dịch do bị thủy phân hoàn toàn:


$$Fe_2(CO_3)_3 + 3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$$

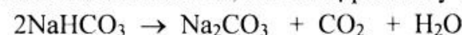

$$Al_2(CO_3)_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$$

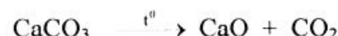
Do đó:


$$2FeCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl$$


$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl$$

• Nhiệt phân: Cacbonat trung hòa của kim loại kiềm rất bền với nhiệt, chúng có thể nóng chảy mà không bị phân hủy. Các muối cacbonat của kim loại khác, cũng như muối hidrocacbonat, đều dễ bị phân hủy khi đun nóng:

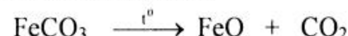

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$


$$CaCO_3 \xrightarrow{t^o} CaO + CO_2$$

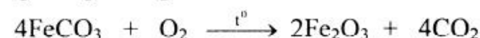
Chú ý:

- Nhiệt phân $FeCO_3$ có 2 khả năng:

• Nung trong chân không

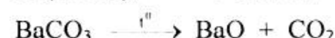

$$FeCO_3 \xrightarrow{t^o} FeO + CO_2$$

• Nung trong không khí

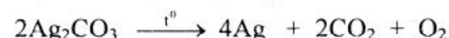

$$4FeCO_3 + O_2 \xrightarrow{t^o} 2Fe_2O_3 + 4CO_2$$

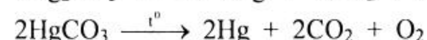
- Nhiệt phân đến cùng $Ba(HCO_3)_2$ và $Ca(HCO_3)_2$ thu được oxit.


$$Ba(HCO_3)_2 \xrightarrow{t^o} BaCO_3 + CO_2 + H_2O$$


$$BaCO_3 \xrightarrow{t^o} BaO + CO_2$$

- Ag_2O và HgO kém bền với nhiệt nên khi nhiệt phân muối Ag_2CO_3 và $HgCO_3$ thu được kim loại tương ứng.


$$2Ag_2CO_3 \xrightarrow{t^o} 4Ag + 2CO_2 + O_2$$

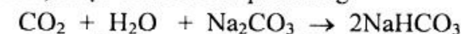

$$2HgCO_3 \xrightarrow{t^o} 2Hg + 2CO_2 + O_2$$

c) Một số muối cacbonat quan trọng

• $CaCO_3$ tinh khiết là chất bột nhẹ, màu trắng, được dùng làm chất độn trong lưu hóa cao su và một số ngành công nghiệp.

• Na_2CO_3 khan (còn gọi là sô đa khan) là chất bột màu trắng tan nhiều trong nước. Khi kết tinh nó tách ra ở dạng tinh thể $Na_2CO_3.10H_2O$. Sô đa được dùng trong công nghiệp thủy tinh, đồ gốm, bột giặt, …

• $NaHCO_3$ là chất tinh thể màu trắng, có ứng dụng trong y học và công nghiệp thực phẩm, được điều chế từ phản ứng:


$$CO_2 + H_2O + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaHCO_3$$

VI. SILIC VÀ CÁC HỢP CHẤT CỦA SILIC

1. Silic

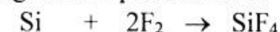
a) Tính chất vật lí

Silic là một nguyên tố phổ biến thứ hai trong vỏ trái đất (sau oxi). Silic có hai dạng thù hình, dạng vô định hình và dạng tinh thể. Dạng tinh thể có cấu trúc tương tự kim cương, giòn và cứng, có ánh kim dẫn điện và dẫn nhiệt kém.

b) Tính chất hóa học

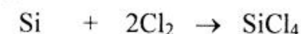
• **Tính khử**

- Tác dụng với phi kim: Si tác dụng với flo ở nhiệt độ thường, còn khi đun nóng có thể tác dụng với các phi kim khác.


$$Si + 2F_2 \rightarrow SiF_4$$

silic tetraflorua, chất khí

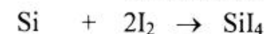
Ở $400 \rightarrow 600^0C$:


$$Si + 2Cl_2 \rightarrow SiCl_4$$

silic tetraclorua, chất lỏng

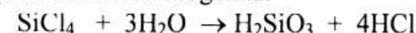

$$Si + 2Br_2 \rightarrow SiBr_4$$

silic tetrabromua, chất lỏng

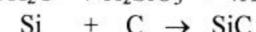

$$Si + 2I_2 \rightarrow SiI_4$$

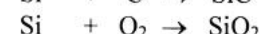
silic tetraiotua, chất rắn

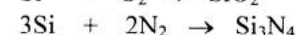
Khác với hợp chất cacbon halogenua:


$$SiCl_4 + 3H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + 4HCl$$

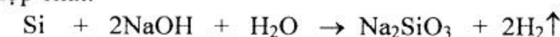
Ở nhiệt độ cao:

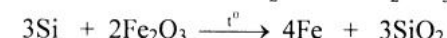

$$Si + C \rightarrow SiC$$

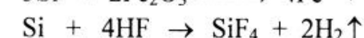

$$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$$


$$3Si + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4$$

- Tác dụng với hợp chất:

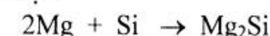

$$Si + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$


$$3Si + 2Fe_2O_3 \xrightarrow{t^o} 4Fe + 3SiO_2$$


$$Si + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2\uparrow$$

• **Tính oxi hóa**

Chỉ thể hiện khi tác dụng với một số kim loại hoạt động như Zn, Mg, .. tạo hợp chất silicua kim loại:


$$2Mg + Si \rightarrow Mg_2Si$$

c) Điều chế

- Trong phòng thí nghiệm: Nung bột Mg và cát mịn ở 900^0C

$$2Mg + SiO_2 \rightarrow 2MgO + Si$$

- Trong công nghiệp: Dùng than cốc khử SiO_2 trong lò điện ở nhiệt độ cao:

$$SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$$

2. Hợp chất của silic

a) Silic đioxit, SiO_2

- SiO_2 là chất ở dạng tinh thể nguyên tử, không tan trong nước, $t^0_{nc} = 1713^0C$ và $t^0_s = 2590^0C$.
- SiO_2 tan chậm trong dung dịch kiềm và dễ tan trong kiềm nóng chảy.



$$SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$

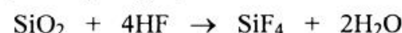


$$SiO_2 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$



$$SiO_2 + CaO \rightarrow CaSiO_3$$

- SiO_2 tan được trong dung dịch HF

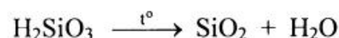


$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

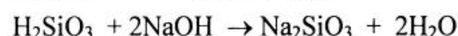
Phản ứng này dùng để khắc thủy tinh

b) Axit silicic, H_2SiO_3

- H_2SiO_3 là axit không bền, rất yếu (yếu hơn cả H_2CO_3) chỉ tác dụng với dung dịch kiềm mạnh:



$$H_2SiO_3 \xrightarrow{t^o} SiO_2 + H_2O$$



$$H_2SiO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2O$$

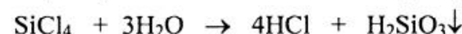


$$Na_2SiO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + Na_2CO_3$$

- H_2SiO_3 không tan trong nước, nên có thể điều chế bằng cách gián tiếp:



$$Na_2SiO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2SiO_3\downarrow$$



$$SiCl_4 + 3H_2O \rightarrow 4HCl + H_2SiO_3\downarrow$$

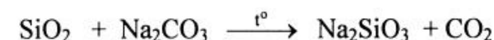
c) Muối silicat SiO_3^{2-}

- Chỉ có silicat kim loại kiềm tan được trong nước, cho môi trường kiềm:

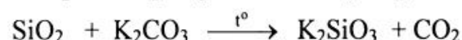


$$Na_2SiO_3 + 2H_2O \rightarrow 2Na^+ + 2OH^- + H_2SiO_3\downarrow$$

- Dung dịch đặc của Na_2SiO_3 và K_2SiO_3 được gọi là thủy tinh lỏng. Công nghệ điều chế thủy tinh lỏng bằng cách nấu chảy cát trắng với Na_2CO_3 và K_2CO_3.



$$SiO_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{t^o} Na_2SiO_3 + CO_2$$



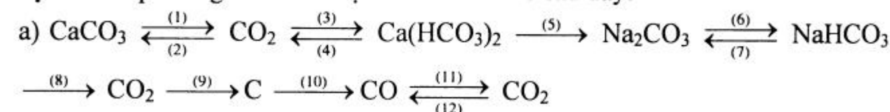
$$SiO_2 + K_2CO_3 \xrightarrow{t^o} K_2SiO_3 + CO_2$$

B. PHƯƠNG PHÁP GIẢI NHANH CÁC DẠNG BÀI TẬP

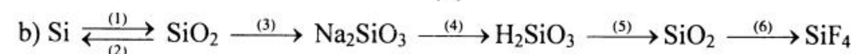
DẠNG 1: VIẾT PHƯƠNG TRÌNH HÓA HỌC THEO SƠ ĐỒ CHUYỂN HÓA

Phương pháp : Nắm vững cấu tạo, tính chất, điều chế của cacbon, silic và các hợp chất của chúng.

Ví dụ 1: Viết phương trình hóa học theo các sơ đồ sau đây:



a) $CaCO_3 \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftarrows}} CO_2 \underset{(4)}{\overset{(3)}{\rightleftarrows}} Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{(5)} Na_2CO_3 \underset{(7)}{\overset{(6)}{\rightleftarrows}} NaHCO_3 \xrightarrow{(8)} CO_2 \xrightarrow{(9)} C \xrightarrow{(10)} CO \underset{(12)}{\overset{(11)}{\rightleftarrows}} CO_2$



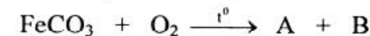
b) $Si \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftarrows}} SiO_2 \xrightarrow{(3)} Na_2SiO_3 \xrightarrow{(4)} H_2SiO_3 \xrightarrow{(5)} SiO_2 \xrightarrow{(6)} SiF_4$

Giải

a)
(1) $CaCO_3 \xrightarrow{t^o} CaO + CO_2$
(2) $CO_2 + Ca(OH)_2$ (dư) $\rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$
(3) $CO_2 + CaCO_3 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$
(4) $Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$
(5) $Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2CO_3 + 2H_2O$
(6) $Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2NaHCO_3$
(7) $NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$
(8) $NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$
(9) $CO_2 + 2Mg \rightarrow 2MgO + C$
(10) $PbO + C \xrightarrow{t^o} Pb + CO$
(11) $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$
(12) $CO_2 + C \xrightarrow{t^o} 2CO$

b)
(1) $Si + O_2 \xrightarrow{t^o} SiO_2$
(2) $SiO_2 + 2Mg \xrightarrow{t^o} 2MgO + Si$
(3) $SiO_2 + 2NaOH$ (đặc) $\xrightarrow{t^o} Na_2SiO_3 + H_2O$
(4) $Na_2SiO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Na_2CO_3 + H_2SiO_3$
(5) $H_2SiO_3 \xrightarrow{t^o} SiO_2 + H_2O$
(6) $SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$

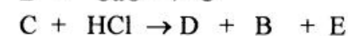
Ví dụ 2: Hoàn thành các chuyển hoá sau :



$$FeCO_3 + O_2 \xrightarrow{t^o} A + B$$



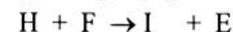
$$B + CaO \rightarrow C$$



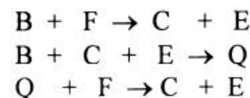
$$C + HCl \rightarrow D + B + E$$



$$D + E \rightarrow F + G + H$$

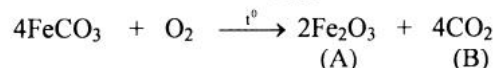


$$H + F \rightarrow I + E$$

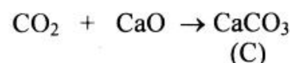


$$B + F \rightarrow C + E$$
$$B + C + E \rightarrow Q$$
$$Q + F \rightarrow C + E$$

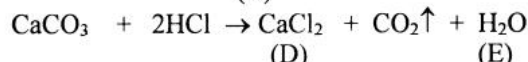
Giải



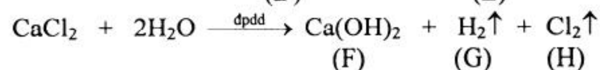
$$4FeCO_3 + O_2 \xrightarrow{t^0} \underset{(A)}{2Fe_2O_3} + \underset{(B)}{4CO_2}$$



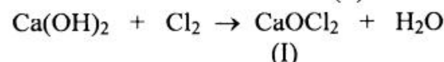
$$CO_2 + CaO \rightarrow \underset{(C)}{CaCO_3}$$



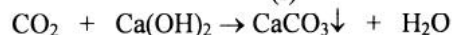
$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow \underset{(D)}{CaCl_2} + CO_2\uparrow + \underset{(E)}{H_2O}$$



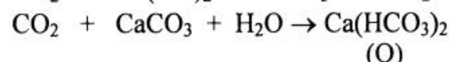
$$CaCl_2 + 2H_2O \xrightarrow{đpdd} \underset{(F)}{Ca(OH)_2} + \underset{(G)}{H_2\uparrow} + \underset{(H)}{Cl_2\uparrow}$$



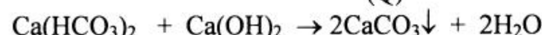
$$Ca(OH)_2 + Cl_2 \rightarrow \underset{(I)}{CaOCl_2} + H_2O$$



$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

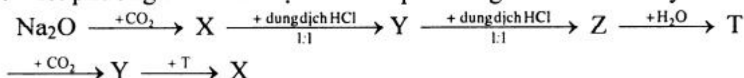


$$CO_2 + CaCO_3 + H_2O \rightarrow \underset{(Q)}{Ca(HCO_3)_2}$$



$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

Ví dụ 3: Viết phương trình hoá học của các phản ứng theo sơ đồ chuyển hoá sau:

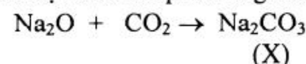


$$Na_2O \xrightarrow{+CO_2} X \xrightarrow[1:1]{+\text{ dung dịch }HCl} Y \xrightarrow[1:1]{+\text{ dung dịch }HCl} Z \xrightarrow{+H_2O} T \xrightarrow{+CO_2} Y \xrightarrow{+T} X$$

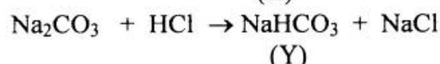
Các chất: X, Y, Z, T là các chất vô cơ.

Giải

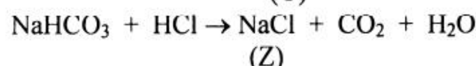
Phương trình hoá học của các phản ứng theo sơ đồ:



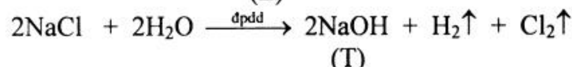
$$Na_2O + CO_2 \rightarrow \underset{(X)}{Na_2CO_3}$$



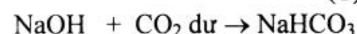
$$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow \underset{(Y)}{NaHCO_3} + NaCl$$



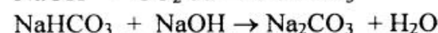
$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow \underset{(Z)}{NaCl} + CO_2 + H_2O$$



$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{đpdd} \underset{(T)}{2NaOH} + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$$

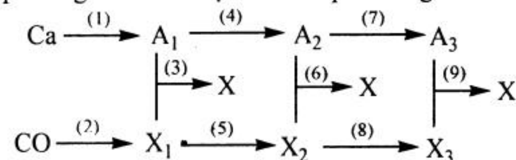


$$NaOH + CO_2\text{ dư} \rightarrow NaHCO_3$$



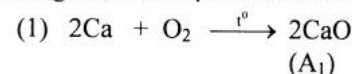
$$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

Ví dụ 4: Viết phương trình hoá học của các phản ứng theo sơ đồ chuyển hoá sau:

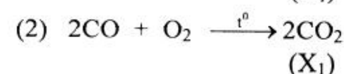


Giải

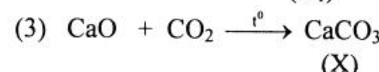
Các phương trình hoá học theo sơ đồ:



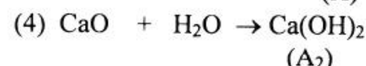
$$(1)\ 2Ca + O_2 \xrightarrow{t^0} \underset{(A_1)}{2CaO}$$



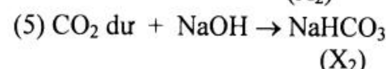
$$(2)\ 2CO + O_2 \xrightarrow{t^0} \underset{(X_1)}{2CO_2}$$



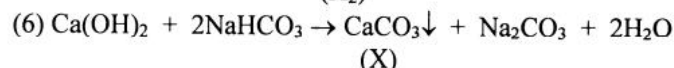
$$(3)\ CaO + CO_2 \xrightarrow{t^0} \underset{(X)}{CaCO_3}$$



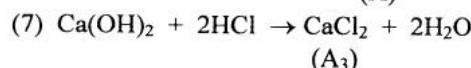
$$(4)\ CaO + H_2O \rightarrow \underset{(A_2)}{Ca(OH)_2}$$



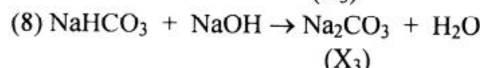
$$(5)\ CO_2\text{ dư} + NaOH \rightarrow \underset{(X_2)}{NaHCO_3}$$



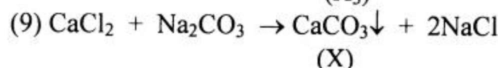
$$(6)\ Ca(OH)_2 + 2NaHCO_3 \rightarrow \underset{(X)}{CaCO_3\downarrow} + Na_2CO_3 + 2H_2O$$



$$(7)\ Ca(OH)_2 + 2HCl \rightarrow \underset{(A_3)}{CaCl_2} + 2H_2O$$



$$(8)\ NaHCO_3 + NaOH \rightarrow \underset{(X_3)}{Na_2CO_3} + H_2O$$



$$(9)\ CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow \underset{(X)}{CaCO_3\downarrow} + 2NaCl$$

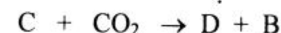
Ví dụ 5: Kim loại A phản ứng với phi kim B tạo hợp chất C. Cho 0,15 mol C phản ứng với CO_2 (dư) tạo thành hợp chất D và 2,4 gam B. Hoà tan hoàn toàn D vào nước, dung dịch D phản ứng vừa hết với 150ml dung dịch H_2SO_4 1M, giải phóng 3,36 lít khí CO_2 (đktc). Hãy xác định A, B, C, D và viết phương trình hoá học của các phản ứng đã xảy ra. Biết C chứa 29,09% B theo khối lượng ; hợp chất D không bị phân tích khi nóng chảy.

Giải

$$n_{CO_2} = 0{,}15(mol)\ ;\ n_{H_2SO_4} = 0{,}15(mol) \Rightarrow n_{H^+} = 0{,}3(mol) \Rightarrow \frac{n_{H^+}}{n_{CO_2}} = \frac{2}{1}$$

$\Rightarrow$ D là muối cacbonat kim loại. D không bị phân tích khi nóng chảy

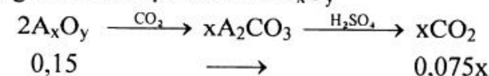
$\Rightarrow$ D là muối cacbonat của kim loại kiềm.



$$C + CO_2 \rightarrow D + B$$

$\Rightarrow$ C là peroxit, superoxit, ... $\Rightarrow$ B là oxi

Đặt công thức hoá học của C là A_xO_y



$$\underset{0{,}15}{2A_xO_y} \xrightarrow{CO_2} xA_2CO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{0{,}075x}{xCO_2}$$

$\Rightarrow n_{CO_2} = 0{,}075x = 0{,}15 \Rightarrow x = 2$

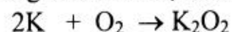
Lượng oxi trong 0,15 mol C (A_2O_y) : 16.0,15 + 2,4 = 4,8 (gam)

$$\Rightarrow y = \frac{4,8}{16.0,15} = 2$$

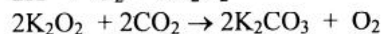
Mặt khác: $\%O = \frac{16.2}{2A + 16.2} = \frac{29,09}{100} \Rightarrow A = 39(K)$

Vậy: A là K; B là O_2; C là K_2O_2; D là K_2CO_3

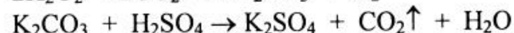
Các phương trình hoá học của các phản ứng đã xảy ra:



$$2K + O_2 \rightarrow K_2O_2$$



$$2K_2O_2 + 2CO_2 \rightarrow 2K_2CO_3 + O_2$$



$$K_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$

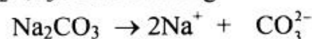
Ví dụ 6: Dung dịch chứa muối X làm quỳ tím hóa xanh. Dung dịch chứa muối Y tạo kết tủa với dung dịch NH_3. Trộn hai dung dịch trên với nhau thấy có kết tủa và khí thoát ra. Vậy hai muối X, Y lần lượt là

A. Na_2CO_3 và $FeCl_3$. **B.** Na_2CO_3 và $BaCl_2$.

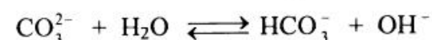
C. Na_2S và $CuSO_4$. **D.** $NaHSO_3$ và $AlCl_3$.

Giải

Dung dịch Na_2CO_3 có môi trường kiềm nên làm quỳ tím hóa xanh.

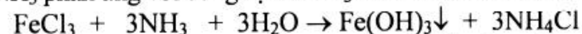


$$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$$



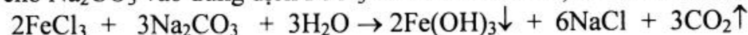
$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

Khi cho NH_3 phản ứng với dung dịch $FeCl_3$ thì có kết tủa màu nâu đỏ xuất hiện.



$$FeCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$$

Khi cho Na_2CO_3 vào dung dịch $FeCl_3$ thì vừa có kết tủa, vừa có khí thoát ra.



$$2FeCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 6NaCl + 3CO_2\uparrow$$

DẠNG 2: NHẬN BIẾT - TÁCH CHẤT

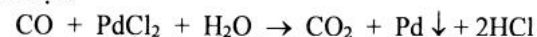
Phương pháp : Bảng thuốc thử cho một số khí và ion nhóm cacbon

Chất cần nhận biết	Thuốc thử	Hiện tượng	Phương trình hóa học
CO	dd $PdCl_2$	Pd ↓ màu vàng	$CO + PdCl_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + Pd\downarrow + 2HCl$
	CuO (đen), t^0	Hóa đỏ Cu	$CuO + CO \xrightarrow{t^0} Cu + CO_2$
CO_2	Nước vôi trong	Vẩn đục	$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$
SO_2	Dung dịch thuốc tím	Nhạt màu	$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4$
	Nước brom (nâu)	Nhạt màu	$SO_2 + Br_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr$
CO_3^{2-}	dung dịch H^+ (HCl)	↑ không mùi	$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$
HCO_3^-	dung dịch H^+ (HCl)	↑ không mùi	$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$
SiO_3^{2-}	dung dịch H^+ (HCl)	↓ keo trắng	$2H^+ + SiO_3^{2-} \rightarrow H_2SiO_3\downarrow$
SO_3^{2-}	dung dịch H^+ (HCl)	↑ mùi xốc	$SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SO_2\uparrow + H_2O$
HSO_3^-	dung dịch H^+ (HCl)	↑ mùi xốc	$HSO_3^- + H^+ \rightarrow SO_2\uparrow + H_2O$
SO_4^{2-}	dung dịch $BaCl_2$	↓ trắng	$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$

Ví dụ 1: Trình bày phương pháp hoá học để phân biệt các lọ mất nhãn, mỗi lọ đựng một trong các khí sau : CO_2, CO, SO_2, N_2 và H_2.

Giải

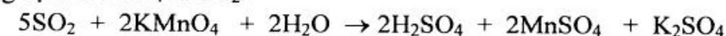
Dùng dung dịch $PdCl_2$ làm thuốc thử. Nhận ra khí CO vì có kết tủa màu vàng xuất hiện:



$$CO + PdCl_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + Pd\downarrow + 2HCl$$

(vàng)

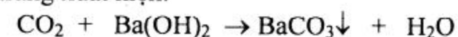
Các khí còn lại cho tác dụng lần lượt với dung dịch $KMnO_4$, khí nào làm mất màu dung dịch $KMnO_4$ là SO_2.



$$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4$$

(màu tím) *(không màu)*

Dùng dung dịch $Ba(OH)_2$ làm thuốc thử đối với ba khí còn lại. Nhận ra CO_2 vì có kết tủa trắng xuất hiện.



$$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O$$

(màu trắng)

Hai khí N_2 và H_2 cho đi qua bột CuO nung nóng. Nếu có hiện tượng đen hóa đỏ thì đó là H_2.



$$CuO + H_2 \xrightarrow{t^0} Cu + H_2O$$

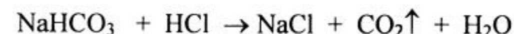
(màu đen) *(màu đỏ)*

Chất còn lại là N_2.

Ví dụ 2: Khí CO_2 có lẫn tạp chất là HCl và hơi nước. Tìm cách loại bỏ tạp chất bằng phương pháp hoá học.

Giải

Cho hỗn hợp (CO_2, HCl và hơi H_2O) lội qua dung dịch $NaHCO_3$ bão hoà thì HCl hấp thụ hết.



$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

Khí đi ra khỏi bình là CO_2 và hơi H_2O được dẫn qua bình đựng dung dịch H_2SO_4 đặc thì H_2O bị hấp thụ hết. Khí đi thoát ra khỏi bình là CO_2 tinh khiết.

Ví dụ 3: Trong phòng thí nghiệm giả sử chỉ có: khí CO_2, bình tam giác có một vạch chia, dung dịch NaOH, pipet, đèn cồn, giá đỡ. Trình bày hai phương pháp điều chế Na_2CO_3.

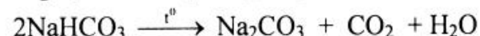
Giải

• *Cách 1:* Sục CO_2 dư vào bình đựng dung dịch NaOH:



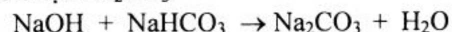
$$CO_2 + NaOH \rightarrow NaHCO_3$$

Đun nóng dung dịch thu được Na_2CO_3:



$$2NaHCO_3 \xrightarrow{t^o} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

• *Cách 2:* Lấy dung dịch NaOH vào 2 bình tam giác đến vạch chia (có cùng thể tích ⇒ cùng số mol). Sục CO_2 đến dư vào bình thứ nhất, thu được dung dịch $NaHCO_3$. Sau đó đổ bình 2 (dung dịch NaOH) vào dung dịch thu được ở bình 1 ta sẽ thu được Na_2CO_3.



$$NaOH + NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

Ví dụ 4: Không dùng thêm thuốc thử, hãy trình bày cách phân biệt 5 dung dịch sau: NaCl, NaOH, $NaHSO_4$, $Ba(OH)_2$, Na_2CO_3.

Giải

- Trộn lẫn các cặp mẫu thử ta thu được hiện tượng như sau:

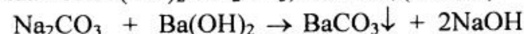
	NaCl	NaOH	$NaHSO_4$	$Ba(OH)_2$	Na_2CO_3
NaCl		-	-	-	-
NaOH	-		-	-	-
$NaHSO_4$	-	-		↓ trắng	↑ không màu
$Ba(OH)_2$	-	-	↓ trắng		↓ trắng
Na_2CO_3	-	-	↑ không màu	↓ trắng	

Chú thích: - không hiện tượng

↓ : có kết tủa ; ↑ : có khí

Mẫu thử tạo kết tủa với 2 trong 4 mẫu còn lại là $Ba(OH)_2$

Mẫu tạo kết tủa với $Ba(OH)_2$: Na_2CO_3, $NaHSO_4$ (nhóm I)



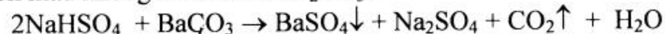
$$Na_2CO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + 2NaOH$$



$$2NaHSO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

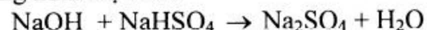
Mẫu không tạo kết tủa với $Ba(OH)_2$: NaOH, NaCl (nhóm II)

- Lọc 2 kết tủa ở trên lần lượt cho vào 2 mẫu nhóm I: mẫu nào có sủi bọt khí là $NaHSO_4$, còn mẫu không sinh khí là Na_2CO_3.



$$2NaHSO_4 + BaCO_3 \rightarrow BaSO_4\downarrow + Na_2SO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$

- Thêm ít giọt dung dịch $NaHSO_4$ vào hai mẫu (dư) ở nhóm II, sau đó cho tiếp kết tủa thu được ở trên ($BaCO_3$) vào : nếu xuất hiện khí là mẫu NaCl, còn lại là NaOH không xuất hiện khí.



$$NaOH + NaHSO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

Do NaOH dư nên ⇒ $NaHSO_4$ hết nên không tạo khí với $BaCO_3$

Ví dụ 5: Có 4 chất rắn đựng riêng biệt trong 4 lọ mất nhãn: Na_2CO_3, $BaCO_3$, Na_2SO_4, $BaSO_4$. Chỉ dùng dung dịch HCl làm thuốc thử và không được phép đun nóng, hãy phân biệt từng chất trên. Viết phương trình hóa học của các phản ứng đã xảy ra.

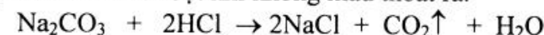
Giải

Dùng dung dịch HCl làm thuốc thử. Nhận ra:

• $BaSO_4$: Không tan trong dung dịch HCl.

• Na_2SO_4: Tan và không có khí thoát ra.

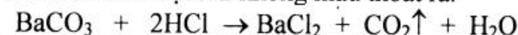
• Na_2CO_3: Tan và có sủi bọt khí không màu thoát ra.



$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

Tiếp tục thêm Na_2CO_3 vào đến khi không còn khí thoát ra khi đó trong dung dịch không còn HCl. Nếu thêm tiếp Na_2CO_3 vào thì bột trắng sẽ tan tạo thành dung dịch trong suốt.

• $BaCO_3$: Tan và có sủi bọt khí không màu thoát ra.



$$BaCO_3 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

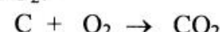
Tiếp tục thêm $BaCO_3$ vào đến khi không còn khí thoát ra khi đó trong dung dịch không còn HCl. Nếu thêm tiếp $BaCO_3$ vào thì bột trắng sẽ không tan làm dung dịch vẩn đục.

DẠNG 2: BÀI TẬP VỀ CACBON, CACBONMONO OXIT VÀ CACBONIC

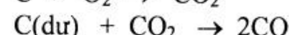
Phương pháp:

1. Phản ứng cháy của cacbon

• Nếu thiếu O_2:



$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$



$$C(dư) + CO_2 \rightarrow 2CO$$

⇒ Hỗn hợp khí A thu được sau phản ứng gồm CO, CO_2.

• Nếu thừa O_2: $C + O_2 \rightarrow CO_2$

⇒ Hỗn hợp khí A thu được sau phản ứng gồm CO_2 và O_2 dư

2. Khi cho hơi nước đi qua than nung đỏ, xảy ra đồng thời hai phản ứng



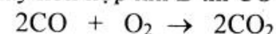
$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$



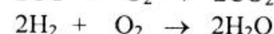
$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$$

⇒ Hỗn hợp khí B thu được sau phản ứng gồm CO, CO_2, H_2.

• Nếu đốt cháy hỗn hợp khí B thì CO và H_2 cháy theo phản ứng:



$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$$

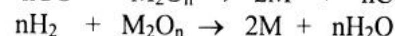


$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

• Nếu đưa hỗn hợp khí B qua ống sứ đựng oxit kim loại đứng sau Al thì CO và H_2 tham gia phản ứng khử M_2O_n.

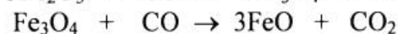
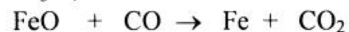
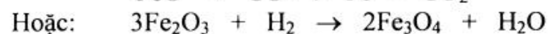


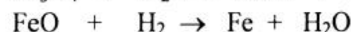
$$nCO + M_2O_n \rightarrow 2M + nCO_2$$



$$nH_2 + M_2O_n \rightarrow 2M + nH_2O$$

• Nếu Fe_2O_3 tác dụng với CO và H_2 thì số oxi hóa của sắt giảm dần từ Fe^{3+} đến Fe theo các phản ứng:


$$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$$

$$Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2$$

$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$$

Hoặc: $$3Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O$$

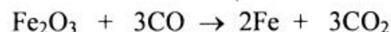
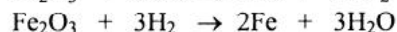
$$Fe_3O_4 + H_2 \rightarrow 3FeO + H_2O$$

$$FeO + H_2 \rightarrow Fe + H_2O$$

Nhận xét: Gọi X là hỗn hợp chất rắn ban đầu, Y là hỗn hợp chất rắn thu được sau phản ứng. Ta luôn có:

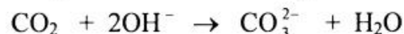
$$n_{CO_2} = n_{CO}\text{ phản ứng } = \frac{m_X - m_Y}{16}$$

Hoặc : $$n_{H_2O} = n_{H_2}\text{ phản ứng } = \frac{m_X - m_Y}{16}$$

• Nếu bài toán cho khử hoàn toàn Fe_2O_3 bằng CO hoặc H_2 thì chỉ viết một phản ứng:


$$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 3H_2O$$

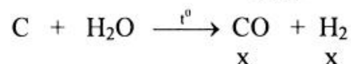
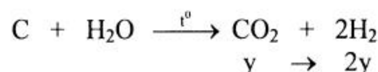
• Nếu cho hỗn hợp khí A hoặc B phản ứng với dung dịch kiềm thì chỉ có CO_2 phản ứng:


$$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$$

$$CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

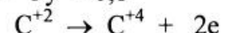
Để xác định được sản phẩm gồm những muối nào ngoài trường hợp bài toán cho dung dịch kiềm lấy dư hoặc CO_2 dư, các trường hợp khác đều phải xét tỉ lệ mol của CO_2 và kiềm ta mới viết được phương trình phản ứng.

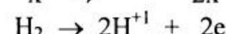
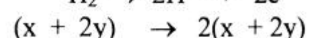
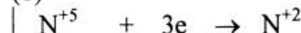
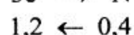
Ví dụ 1: Cho hơi nước đi qua than nóng đỏ thu được 0,8 mol hỗn hợp khí X gồm CO, CO_2 và H_2. Cho toàn bộ X phản ứng hết với CuO dư, đun nóng thu được hỗn hợp chất rắn Y. Hòa tan hết Y bằng dung dịch HNO_3 loãng, dư thu được 0,4 mol khí NO (sản phẩm khử duy nhất). Tính tỉ khối của X so với H_2.

Giải


$$C + H_2O \xrightarrow{t^o} CO + H_2$$
$$\qquad\qquad\quad x \qquad x$$

$$C + H_2O \xrightarrow{t^o} CO_2 + 2H_2$$
$$\qquad\qquad\quad y \rightarrow 2y$$

$\Rightarrow n_X = 2x + 3y = 0{,}8$ (1)


$$C^{+2} \rightarrow C^{+4} + 2e$$

$$x \rightarrow 2x$$

$$H_2 \rightarrow 2H^{+1} + 2e$$

$$(x + 2y) \rightarrow 2(x + 2y)$$

$$N^{+5} + 3e \rightarrow N^{+2}$$

$$1{,}2 \leftarrow 0{,}4$$

$\Rightarrow 4x + 4y = 1{,}2 \Rightarrow x + y = 0{,}3$ (2)

Giải hệ (1), (2) ta được: $\begin{cases} x = 0{,}1\,mol \\ y = 0{,}2\,mol \end{cases}$

$\Rightarrow m_X = 28.0{,}1 + 44.0{,}2 + 2.(0{,}1 + 2.0{,}2) = 12{,}6$ gam

$\Rightarrow \overline{M}_X = \dfrac{12{,}6}{0{,}8} = 15{,}75\,gam/mol \Rightarrow d(X/H_2) = \dfrac{15{,}75}{2} = 7{,}875$

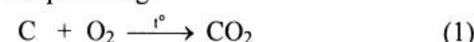
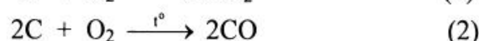
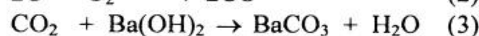
Ví dụ 2: Đốt cháy hoàn toàn m gam một mẫu cacbon chứa 4% tạp chất trơ bằng oxi thu được 11,2 lít hỗn hợp A gồm 2 khí (đktc). Sục từ từ A vào 200ml dung dịch hỗn hợp $Ba(OH)_2$ 1M và NaOH 0,5M, sau phản ứng thu được 29,55 gam kết tủa.

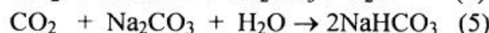
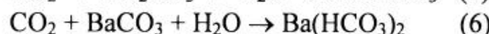
a) Viết các phương trình phản ứng xảy ra.

b) Tính m và thể tích khí oxi (đktc) đã dùng.

Giải

a) Phương trình phản ứng


$$C + O_2 \xrightarrow{t^o} CO_2 \quad (1)$$

$$2C + O_2 \xrightarrow{t^o} 2CO \quad (2)$$

$$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2O \quad (3)$$

Có thể có: $$CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \quad (4)$$

$$CO_2 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow 2NaHCO_3 \quad (5)$$

$$CO_2 + BaCO_3 + H_2O \rightarrow Ba(HCO_3)_2 \quad (6)$$

b) Tính m và V_{O_2}:

$n_A = \dfrac{11{,}2}{22{,}4} = 0{,}5\,mol;\ n_{Ba(OH)_2} = 0{,}2.1 = 0{,}2\,mol$

$n_{NaOH} = 0{,}2.0{,}5 = 0{,}1\,mol;\ n_{BaCO_3} = \dfrac{29{,}55}{197} = 0{,}15\,mol$

A gồm 2 khí. Xảy ra 2 trường hợp:

• *Trường hợp 1:* A chứa CO, CO_2 (theo phản ứng (1) và (2)) ta có:

$$n_C = n_{CO} + n_{CO_2} = 0{,}5\,mol \Rightarrow m = 0{,}5.12.\frac{100}{96} = 6{,}25\,gam$$

Mặt khác, $n_{BaCO_3} < n_{Ba(OH)_2} \Rightarrow$ Khi sục A vào dung dịch ($Ba(OH)_2$ + NaOH) có hai khả năng:

Khả năng 1: Có phản ứng (3), không có phản ứng (4), (5), (6).

Theo (3):

$\Rightarrow n_{CO_2} = n_{BaCO_3} = 0{,}15\,mol$

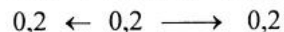
$\Rightarrow n_{CO\,(A)} = 0{,}5 - 0{,}15 = 0{,}35\,mol$

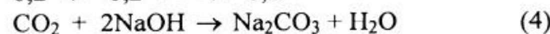
Theo (1), (2): $n_{O_2}\text{ (phản ứng)} = n_{CO_2} + \frac{1}{2}n_{CO} = 0{,}15 + \frac{1}{2}.0{,}35 = 0{,}325\,mol$

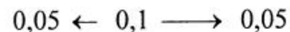
$\Rightarrow V_{O_2} = 0{,}325.22{,}4 = 7{,}28$ lít

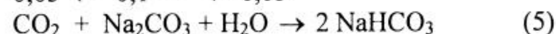
Khả năng 2: Có cả (3), (4), (5), (6).


$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2O$ (3)

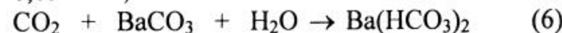

$0,2 \leftarrow 0,2 \longrightarrow 0,2$

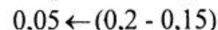

$CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$ (4)


$0,05 \leftarrow 0,1 \longrightarrow 0,05$


$CO_2 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow 2\ NaHCO_3$ (5)


$0,05 \leftarrow 0,05$


$CO_2 + BaCO_3 + H_2O \rightarrow Ba(HCO_3)_2$ (6)


$0,05 \leftarrow (0,2 - 0,15)$

$\Rightarrow n_{CO_2} = 0,2 + 0,05 + 0,05 + 0,05 = 0,35\,mol$

$\Rightarrow n_{CO\,(A)} = 0,5 - 0,35 = 0,15\,mol$

$\Rightarrow V_{O_2}$ (phản ứng) $= (0,35 + \frac{0,15}{2}).22,4 = 9,52$ lít

• *Trường hợp 2:* A chứa CO_2, O_2 dư (có phản ứng (1), không có (2))

Ta có: n_{O_2} (đã dùng) $= n_{CO_2} + n_{O_2}$ (dư) $= 0,5\,mol \Rightarrow V_{O_2} = 0,5.22,4 = 11,2$ lít

Tương tự với trường hợp 1, ta tính số mol CO_2 tương ứng với hai khả năng:

Khả năng 1: $n_{CO_2} = 0,15\,mol \Rightarrow m = 0,15.12.\frac{100}{96} = 1,875$ gam

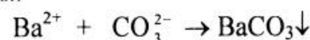
Khả năng 2: $n_{CO_2} = 0,35\,mol \Rightarrow m = 0,35.12.\frac{100}{96} = 4,375$ gam

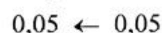
Ví dụ 3: Dung dịch X gồm KOH 0,1M và $Ba(OH)_2$ 0,2M. Hấp thụ hết x mol CO_2 vào 300ml dung dịch X, sau khi kết thúc thu được 9,85 gam kết tủa. Nếu hấp thụ hết 0,1 mol CO_2 vào 300ml dung dịch Y thì thu được 3,94 gam kết tủa. Tính giá trị của x và y. Biết cả hai thí nghiệm, dung dịch thu được đều có khả năng phản ứng với NaOH.

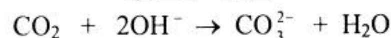
Giải

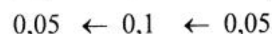
Cả hai thí nghiệm, dung dịch thu được đều có khả năng phản ứng với NaOH nên dung dịch thu được phải chứa ion HCO_3^-.

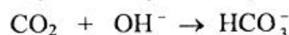
• *Thí nghiệm 1:* $n_{OH^-}(X) = 0,3x + 0,6y$

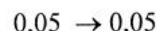

$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow$


$0,05 \leftarrow 0,05$


$CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$

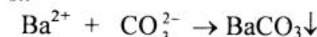

$0,05 \leftarrow 0,1 \leftarrow 0,05$

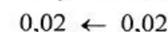

$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$


$0,05 \rightarrow 0,05$

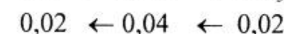
$\Rightarrow 0,3x + 0,6y = 0,15$ (1)

• *Thí nghiệm 2:* $n_{OH^-}(Y) = 0,3y + 0,6x$


$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow$


$0,02 \leftarrow 0,02$


$CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$


$0,02 \leftarrow 0,04 \leftarrow 0,02$


$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$


$0,08 \rightarrow 0,08$

$\Rightarrow 0,6x + 0,3y = 0,12$ (2)

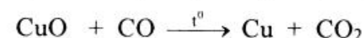
Giải hệ (1), (2) $\Rightarrow$ x = 0,1 mol và y = 0,2 mol

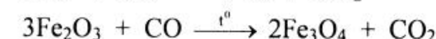
Ví dụ 4: Hỗn hợp khí X gồm CO và CO_2, có tỉ khối so với He bằng 8,6. Dẫn 0,25 mol X đi qua ống đựng 22,1 gam hỗn hợp chất rắn gồm CuO, Fe_2O_3, Al_2O_3 và MgO nung nóng, thu được hỗn hợp khí Y có tỉ khối so với H_2 bằng 20,4 và m gam chất rắn Z. Tính giá trị của m.

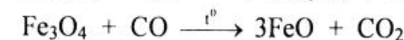
Giải

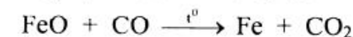
Gọi x, y lần lượt là số mol ban đầu của CO và CO_2. Ta có hệ:

$$\begin{cases} x + y = 0,25 \\ 28x + 44y = 8,6 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,15\,mol \\ y = 0,1\,mol \end{cases}$$


$CuO + CO \xrightarrow{t^o} Cu + CO_2$


$3Fe_2O_3 + CO \xrightarrow{t^o} 2Fe_3O_4 + CO_2$


$Fe_3O_4 + CO \xrightarrow{t^o} 3FeO + CO_2$


$FeO + CO \xrightarrow{t^o} Fe + CO_2$

Gọi a là số mol CO phản ứng $\Rightarrow n_{CO}$ còn = (0,15 - a) mol; $n_{CO_2} = 0,1 + a \Rightarrow n_Y$ $= n_X = 0,25$ mol

$\Rightarrow m_Y = 28(0,15 - a) + 44(0,1 + a) = 20,4.2.0,25 \Rightarrow a = 0,1$ mol

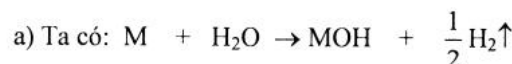
$\Rightarrow m_Z = 22,1 - 16.0,1 = 20,5$ gam

Ví dụ 5: Cho 13,75 gam hỗn hợp **X** gồm kim loại kiềm **M** và Ca tác dụng hết với H_2O thu được dung dịch **Y** và 5,04 lít H_2 (đktc). Mặt khác, cho 5,85 gam **M** phản ứng hết với lượng dư dung dịch HCl thì thể tích khí H_2 thoát ra vượt quá 1,568 lít (đktc).

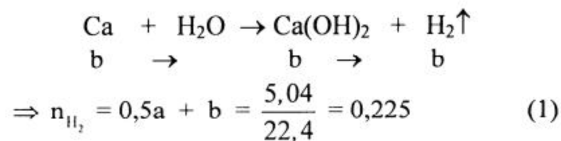
a) Xác định tên kim loại **M**.

b) Cho 10 lít (đktc) hỗn hợp khí **A** gồm N_2 và CO_2 đi qua dung dịch **Y**. Sau khi các phản ứng kết thúc thu được 7,5 gam kết tủa. Tính phần trăm thể tích của mỗi khí trong **A**.

Giải


a) Ta có: $M + H_2O \rightarrow MOH + \frac{1}{2}H_2\uparrow$


$a \rightarrow a \rightarrow 0,5a$



$$Ca + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$$
$$b \rightarrow \quad b \rightarrow \quad b$$

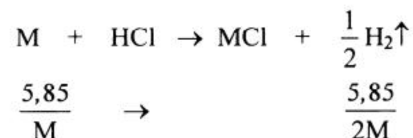
$$\Rightarrow n_{H_2} = 0{,}5a + b = \frac{5{,}04}{22{,}4} = 0{,}225 \qquad (1)$$

$\Rightarrow a < 0{,}45$

Mặt khác:

$$Ma + 40b = 13{,}75 \qquad (2)$$

Từ (1), (2) $\Rightarrow a = \dfrac{4{,}75}{M-20} < 0{,}45 \Rightarrow M > 30{,}55$ (*)



$$M + HCl \rightarrow MCl + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$
$$\frac{5{,}85}{M} \rightarrow \qquad \frac{5{,}85}{2M}$$

$$\Rightarrow n_{H_2} = \frac{5{,}85}{2M} > \frac{1{,}568}{22{,}4} \Rightarrow M < 41{,}78 \quad (**)$$

(*) và (**) $\Rightarrow 30{,}55 < M < 41{,}78$

Do M là kim loại kiềm nên M = 39 (K)

Vậy kim loại M là kali

b) Ta có hệ:

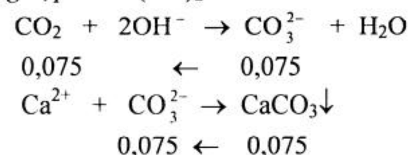
$$\begin{cases} 0{,}5a + b = 0{,}225 \\ 39a + 40b = 13{,}75 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0{,}25\,mol \\ b = 0{,}1\,mol \end{cases}$$

$\Rightarrow$ Dung dịch Y chứa: 0,25 mol KOH và 0,1 mol $Ca(OH)_2$

$$\Rightarrow n_{OH^-(Y)} = n_{KOH} + 2n_{Ca(OH)_2} = 0{,}45\,mol$$

Y + A: $n_{CaCO_3} = \dfrac{7{,}5}{100} = 0{,}075$ mol $< n_{Ca(OH)_2} \Rightarrow$ sẽ có 0,025 mol Ca^{2+} tồn tại trong dung dịch dưới dạng $Ca(OH)_2$ hoặc $Ca(HCO_3)_2$.

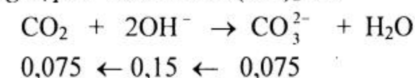
• *Trường hợp 1:* $Ca(OH)_2$ còn dư



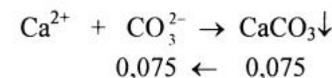
$$CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$
$$0{,}075 \leftarrow 0{,}075$$
$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow$$
$$0{,}075 \leftarrow 0{,}075$$

$$\Rightarrow \%V_{CO_2} = \frac{0{,}075.22{,}4.100\%}{10} = 16{,}8\%;\ \%V_{N_2} = 100\% - 16{,}8\% = 83{,}2\%$$

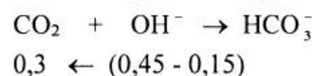
• *Trường hợp 2:* KOH và $Ca(OH)_2$ hết



$$CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$
$$0{,}075 \leftarrow 0{,}15 \leftarrow 0{,}075$$



$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow$$
$$0{,}075 \leftarrow 0{,}075$$

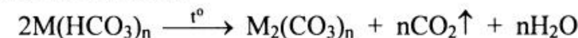


$$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$$
$$0{,}3 \leftarrow (0{,}45 - 0{,}15)$$

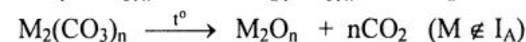
$$\Rightarrow \%V_{CO_2} = \frac{0{,}375.22{,}4.100\%}{10} = 84\%;\ \%V_{N_2} = 100\% - 84\% = 16\%$$

DẠNG 4: BÀI TẬP VỀ MUỐI CACBONAT

a) Nhiệt phân muối cacbonat

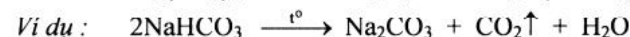


$$2M(HCO_3)_n \xrightarrow{t^o} M_2(CO_3)_n + nCO_2\uparrow + nH_2O$$

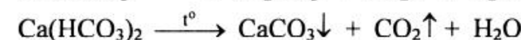


$$M_2(CO_3)_n \xrightarrow{t^o} M_2O_n + nCO_2 \quad (M \notin I_A)$$

Ví dụ :

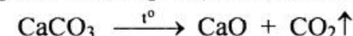


$$2NaHCO_3 \xrightarrow{t^o} Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$



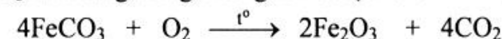
$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t^o} CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

Nếu nhiệt phân đến cùng $Ca(HCO_3)_2$ thì chất rắn thu được là CaO



$$CaCO_3 \xrightarrow{t^o} CaO + CO_2\uparrow$$

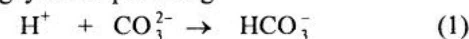
Riêng $FeCO_3$ khi nung trong không khí sẽ tạo ra oxit sắt (III)



$$4FeCO_3 + O_2 \xrightarrow{t^o} 2Fe_2O_3 + 4CO_2$$

b) Phản ứng với dung dịch axit (H^+ hoặc HSO_4^-)

• Nếu bài cho nhỏ từ từ dung dịch H^+ vào dung dịch CO_3^{2-} thì chưa có sủi bọt khí thoát ra ngay do có phản ứng



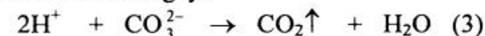
$$H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow HCO_3^- \qquad (1)$$

Nếu CO_3^{2-} hết mà vẫn tiếp tục cho H^+ vào thì mới có sủi bọt khí thoát ra theo phản ứng sau:



$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O \quad (2)$$

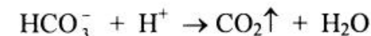
• Nếu bài cho nhỏ từ từ dung dịch CO_3^{2-} vào dung dịch H^+ thì do ban đầu H^+ dư nên có sủi bọt khí thoát ra ngay:



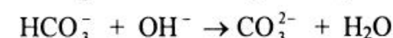
$$2H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O \quad (3)$$

Chú ý: Các phản ứng của CO_3^{2-} với HSO_4^- tương tự như với H^+.

• Anion CO_3^{2-} theo thuyết Bron-tet có vai trò như một bazơ, còn HCO_3^- có tính lưỡng tính.



$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$



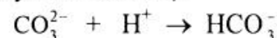
$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

Ví dụ 1: Cho rất từ từ từng giọt đến hết 250ml dung dịch HCl 1M vào bình chứa 100ml dung dịch chứa Na_2CO_3 1M và $NaHCO_3$ 1,5M, kết thúc các phản ứng thu được V lít CO_2 (đktc). Tính giá trị của V.

Giải

$n_{HCO_3^-} = 0,15$ mol; $n_{CO_3^{2-}} = 0,1$ mol; $n_{H^+} = 0,25$ mol

Phản ứng xảy ra theo thứ tự:



$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$

$0,1 \rightarrow 0,1 \rightarrow 0,1$



$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$

$0,15 \leftarrow 0,15 \rightarrow 0,15$

$\Rightarrow V = 0,15.22,4 = 3,36$ lít

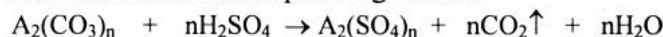
Ví dụ 2: Hoà tan một muối cacbonat kim loại A bằng lượng vừa đủ dung dịch H_2SO_4 9,8% (loãng) thu được dung dịch muối sunfat có nồng độ 11,54%.

a) Xác định công thức của muối cacbonat.

b) Nung 0,42 gam muối cacbonat kim loại A trên trong bình kín không chứa không khí đến phản ứng hoàn toàn, thu được khí X. Hấp thụ hết lượng khí này vào 1 lít dung dịch chứa K_2CO_3 0,01M và KOH 0,011M. Sau khi kết thúc các phản ứng thu được 1 lít dung dịch Y. Tính pH và cân bằng trong dung dịch Y. Biết H_2CO_3 có $pK_{a1} = 6,35$ và $pK_{a2} = 10,33$.

Giải

a) Để đơn giản ta cho 1 mol muối cacbonat phản ứng với axit.



$A_2(CO_3)_n + nH_2SO_4 \rightarrow A_2(SO_4)_n + nCO_2\uparrow + nH_2O$

$1 \rightarrow n \rightarrow 1 \rightarrow n$

$\Rightarrow m_{dd\,H_2SO_4} = \dfrac{98n.100}{9,8} = 1000n\,(gam)$

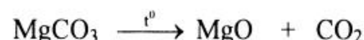
$\Rightarrow m_{dd\,muối\,sunfat} = (2A + 60n) + 1000n - 44n = (2A + 1016n)$ gam

$\Rightarrow C\%_{A_2(SO_4)_n} = \dfrac{2A + 96n}{2A + 1016n} = \dfrac{11,54}{100} \Rightarrow A = 12n \Rightarrow n = 2$ và $A = 24$ (Mg)

$\Rightarrow$ Công thức của muối cacbonat: $MgCO_3$

b) $n_{MgCO_3} = \dfrac{0,42}{84} = 0,005\,mol$; $n_{K_2CO_3} = 0,01.1 = 0,01\,mol$

$n_{KOH} = 0,011.1 = 0,011$ mol



$MgCO_3 \xrightarrow{t^0} MgO + CO_2$

$0,005 \rightarrow 0,005$

Khí X là CO_2



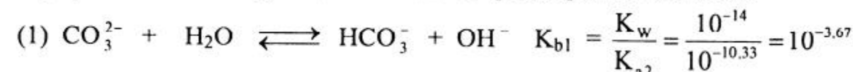
$CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$

$0,005 \rightarrow 0,01 \rightarrow 0,005$

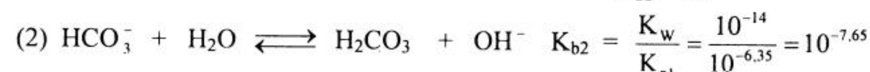
$\Rightarrow n_{OH^-}$ còn $= 0,011 - 0,01 = 0,001$ mol $\Rightarrow \Sigma n_{CO_3^{2-}} = 0,01 + 0,005 = 0,015$ mol

Thành phần giới hạn của dung dịch Y: OH^- : 10^{-3}M; CO_3^{2-} : $1,5.10^{-2}$M; K^+: 0,031M

Dung dịch có môi trường kiềm nên có thể bỏ qua sự phân li của nước.

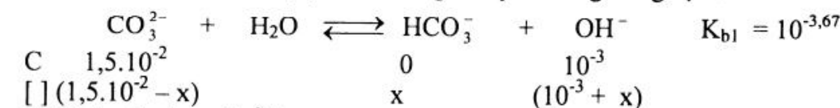


(1) $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$ $\quad K_{b1} = \dfrac{K_w}{K_{a2}} = \dfrac{10^{-14}}{10^{-10,33}} = 10^{-3,67}$



(2) $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$ $\quad K_{b2} = \dfrac{K_w}{K_{a1}} = \dfrac{10^{-14}}{10^{-6,35}} = 10^{-7,65}$

Do $K_{b1} >> K_{b2}$ nên có thể coi (1) là cân bằng chủ yếu trong dung dịch.



	CO_3^{2-} + H_2O $\rightleftharpoons$	HCO_3^- +	OH^-	$K_{b1} = 10^{-3,67}$
C	$1,5.10^{-2}$	0	10^{-3}	
[ ]	$(1,5.10^{-2} - x)$	x	$(10^{-3} + x)$	

Theo định luật tác dụng khối lượng ta có:

$\dfrac{x(10^{-3} + x)}{1,5.10^{-2} - x} = 10^{-3,67} \Rightarrow x = 1,284.10^{-3}$ M

Vậy: $[OH^-] = 10^{-3} + 1,284.10^{-3} = 2,284.10^{-3}$M

$\Rightarrow pH = 14 - pOH = 14 + lg2,284.10^{-3} = 11,36$

$[HCO_3^-] = 1,284.10^{-3}$M; $[CO_3^{2-}] = 1,371.10^{-2}$M ;

$[H_2CO_3] = \dfrac{10^{-7,65}.1,284.10^{-3}}{2,284.10^{-3}} = 5,62.10^{-8,65}$M

Ví dụ 3: A là dung dịch Na_2CO_3 0,1M; B là dung dịch hỗn hợp Na_2CO_3 0,1M và $KHCO_3$ 0,1M và C là dung dịch $KHCO_3$ 0,1M.

a) Tính thể tích khí CO_2 (đktc) thoát ra khi cho từ từ từng giọt đến hết 50ml dung dịch HCl 0,1M vào 100ml dung dịch A và khi cho hết 100ml dung dịch B vào 200ml dung dịch HCl 0,1M.

b) Xác định số mol các chất có trong dung dịch thu được khi thêm 100ml dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,1M vào 150ml dung dịch C.

c) Tính pH của các dung dịch A và C, biết axit cacbonic có $pK_1 = 6,35$ và $pK_2 = 10,33$.

d) Đề nghị phương pháp nhận biết các anion có trong dung dịch B.

Giải

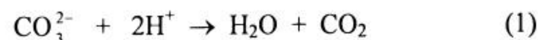
a) Cho từ từ từng giọt đến hết 50ml dung dịch HCl 0,1M vào 100ml dung dịch Na_2CO_3 0,1M

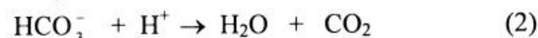


	CO_3^{2-}	+ H^+	$\rightarrow HCO_3^-$
Ban đầu:	0,01	0,005	
Phản ứng:	0,005	0,005	
Còn:	0,005	0	

Do CO_3^{2-} dư nên không có giai đoạn tạo CO_2, $V_{CO_2} = 0$

Cho hết 100ml dung dịch Na_2CO_3 0,1M và $KHCO_3$ 0,1M vào 200ml dung dịch HCl 0,1M:

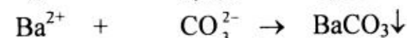

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2 \quad (1)$$


$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2O + CO_2 \quad (2)$$

Vì $2n_{CO_3^{2-}} + n_{HCO_3^-} > n_{H^+}$ nên H^+ phản ứng hết. Giả sử (1) xảy ra trước thì ta có $n_{CO_2} = \frac{1}{2}n_{H^+} = 0,01\,mol \Rightarrow V_{CO_2} = 0,224$ lít. Giả sử (2) xảy ra trước thì từ


(1) và (2) ta có $n_{CO_2} = 0,015\,mol \Rightarrow V_{CO_2} = 0,336$ lít

Thực tế (1) và (2) đồng thời xảy ra nên:


$$0,224 \text{ lít} < V_{CO_2} < 0,336 \text{ lít}$$

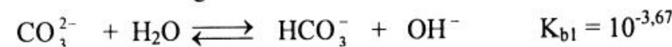
b) Thêm 100ml dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,1M vào 150ml dung dịch $KHCO_3$ 0,1M

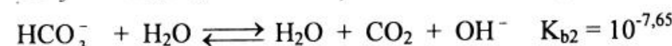
	HCO_3^- +	OH^- →	CO_3^{2-} +	H_2O
Ban đầu:	0,015	0,02		
Phản ứng:	0,015	0,015		
Còn:	0	0,005	0,015	

	Ba^{2+} +	CO_3^{2-} →	$BaCO_3\downarrow$
Ban đầu:	0,01	0,015	
Phản ứng:	0,01	0,01	
Còn:	0	0,005	

Dung dịch còn 0,005 mol KOH và 0,005 mol K_2CO_3

c) Dung dịch A có các cân bằng:


$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \qquad K_{b1} = 10^{-3,67}$$


$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2O + CO_2 + OH^- \qquad K_{b2} = 10^{-7,65}$$


$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_W = 10^{-14}$$

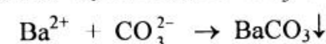
Vì $K_{b1} >> K_{b2} >> K_W$ nên cân bằng (1) là chủ yếu:

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_{b1} + pC) = 14 - \frac{1}{2}(3,67 + 1) = 11,67$$

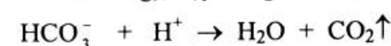
Dung dịch C là dung dịch lưỡng tính nên:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2}(6,35 + 10,33) = 8,34$$

d) Trích mẫu thử, thêm $BaCl_2$ dư vào mẫu thử thấy xuất hiện kết tủa trắng (tan trong axit), như vậy mẫu thử có CO_3^{2-}.

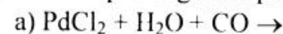

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow$$

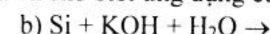
Lọc tách kết tủa, thêm HCl vào dung dịch nước lọc thấy sủi bọt khí không màu (làm đục nước vôi trong), vậy dung dịch có HCO_3^-.

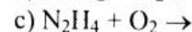

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow$$

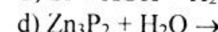
C. BÀI TẬP

1. Viết các phương trình phản ứng sau và cho biết ứng dụng của từng phản ứng:


a) $PdCl_2 + H_2O + CO \rightarrow$


b) $Si + KOH + H_2O \rightarrow$


c) $N_2H_4 + O_2 \rightarrow$


d) $Zn_3P_2 + H_2O \rightarrow$

2. So sánh và giải thích:
a) Nhiệt độ sôi của photphin và amoniac.
b) Nhiệt độ sôi của silan và metan.
c) Nhiệt độ nóng chảy của silic dioxit và cacbon dioxit.

3. Trình bày phương pháp hoá học nhận biết các anion có trong dung dịch hỗn hợp $NaNO_3$, Na_2SO_4, Na_2SO_3, Na_2CO_3 và Na_3PO_4.

4. Chỉ dùng chất chỉ thị phenolphtalein, hãy phân biệt các dung dịch $NaHSO_4$, Na_2CO_3, $AlCl_3$, $Fe(NO_3)_3$, NaCl, $Ca(NO_3)_2$. Các phản ứng minh họa viết dưới dạng ion thu gọn.

5. Một khoáng chất có chứa 20,93 % nhôm; 21,7% silic, còn lại là oxi và hiđro (về khối lượng). Hãy xác định công thức của khoáng chất này.

6. Nêu hiện tượng xảy ra và viết phương trình phản ứng minh họa trong các trường hợp sau:
a) Hòa tan từ từ cho đến dư dung dịch NaOH vào dung dịch $AlCl_3$, sau đó thêm HCl vào dung dịch thu được đến dư.
b) Thêm dung dịch K_2CO_3 vào dung dịch $Fe(NO_3)_3$

7. Có 5 chất bột màu trắng đựng trong 5 bình riêng biệt bị mất nhãn hiệu là: NaCl, Na_2CO_3, Na_2SO_4, $BaCO_3$ và $BaSO_4$. Chỉ được dùng thêm nước và CO_2 hãy trình bày cách phân biệt từng chất.

8. Có các dung dịch không màu: NaCl, K_2CO_3, Na_2SO_4, HCl, $Ba(NO_3)_2$ đựng trong các lọ riêng biệt. Không dùng thêm hóa chất bên ngoài có thể phân biệt được tối đa bao nhiêu dung dịch trong số các dung dịch trên ?

9. Cho các dung dịch muối A, B, C, D chứa các gốc axit khác nhau. Các muối B, C đốt trên ngọn lửa vô sắc phát ra ánh sáng màu vàng. A tác dụng với B thu được dung dịch muối tan, kết tủa trắng E không tan trong nước và axit mạnh, giải phóng khí F không màu, không mùi, nặng hơn không khí. Tỉ khối hơi của F so với H_2 bằng 22. C tác dụng với B cho dung dịch muối tan không màu và khí G không màu, mùi hắc, gây ngạt, nặng hơn không khí, làm nhạt màu dung dịch nước brom. D tác dụng với B thu được kết tủa trắng E. Mặt khác D tác dụng với dung dịch $AgNO_3$ tạo kết tủa trắng. Hãy tìm A, B, C, D, E, F, G và viết các phương trình phản ứng xảy ra.

10. Hỗn hợp X gồm 4 chất khí sau: CO_2, SO_3, SO_2 và H_2. Trình bày phương pháp hoá học nhận ra sự có mặt của các khí trong hỗn hợp X. Viết các phương trình phản ứng xảy ra.

11. Hoà tan hoàn toàn 4,24 gam Na_2CO_3 vào nước thu được dung dịch A. Cho từ từ từng giọt 20,00 gam dung dịch HCl nồng độ 9,125% vào A và khuấy mạnh. Tiếp theo cho thêm vào đó dung dịch chứa 0,02 mol $Ca(OH)_2$.

a) Tính khối lượng các chất trong dung dịch thu được.

b) Nếu cho từ từ từng giọt dung dịch A vào 20,00 gam dung dịch HCl nồng độ 9,125% và khuấy mạnh, sau đó cho thêm dung dịch chứa 0,02 mol $Ca(OH)_2$ vào dung dịch trên. Hãy giải thích hiện tượng xảy ra và tính khối lượng các chất tạo thành sau phản ứng. Giả thiết các phản ứng xảy ra hoàn toàn.

12. Cho hỗn hợp A gồm 3 oxit của sắt (Fe_2O_3, Fe_3O_4 và FeO) với số mol bằng nhau. Lấy m_1 gam A cho vào một ống sứ chịu nhiệt, nung nóng nó rồi cho một luồng khí CO đi qua ống, CO phản ứng hết, toàn bộ khí CO_2 ra khỏi ống được hấp thụ hết vào bình đựng lượng dư dung dịch $Ba(OH)_2$, thu được m_2 gam kết tủa trắng. Chất rắn còn lại trong ống sứ sau phản ứng có khối lượng là 19,20 gam gồm Fe, FeO và Fe_3O_4, cho hỗn hợp này vào tác dụng hết với dung dịch HNO_3, đun nóng được 2,24 lít khí NO duy nhất (đktc).

a) Viết phương trình phản ứng xảy ra.

b) Tính khối lượng m_1, m_2 và số mol HNO_3 đã phản ứng.

13. Hấp thụ hết 0,15 mol CO_2 vào dung dịch chứa 0,025 mol NaOH và 0,1 mol $Ba(OH)_2$, kết thúc các phản ứng thu được m gam kết tủa. Tính giá trị của m.

14. Dẫn luồng khí CO đi qua hỗn hợp gồm CuO, Fe_2O_3, Al_2O_3 và ZnO đun nóng, sau một thời gian thu được chất rắn X và hỗn hợp khí Y. Cho Y lội chậm qua bình đựng dung dịch $Ba(OH)_2$ dư, kết thúc phản ứng thu được 49,25 gam kết tủa. Cho toàn bộ X phản ứng với lượng dư dung dịch H_2SO_4 đặc nóng, kết thúc các phản ứng thu được V lít khí SO_2 (sản phẩm khử duy nhất, đktc). Tính giá trị của V.

15. A là hỗn hợp gồm M_2CO_3, $MHCO_3$, MCl (M là kim loại hóa trị I trong hợp chất). Cho 43,71 gam hỗn hợp A tác dụng hết với V ml dung dịch HCl 10,52% (D = 1,05 g/ml) lấy dư thu được dung dịch B và 17,6 gam khí C. Chia dung dịch B thành 2 phần bằng nhau. Phần 1: Phản ứng vừa đủ với 125 ml dung dịch KOH 0,8M. Cô cạn dung dịch thu được m gam muối khan. Phần 2: Tác dụng hoàn toàn với dung dịch $AgNO_3$ dư thu được 68,88 gam kết tủa trắng.

a) Xác định tên kim loại M và phần trăm khối lượng mỗi chất trong A.

b) Tìm m và V.

D. HƯỚNG DẪN GIẢI

1. a) $PdCl_2 + H_2O + CO \rightarrow Pd\downarrow + 2HCl + CO_2$

Nhờ phản ứng này, người ta phát hiện lượng vết CO trong hỗn hợp khí: Những hạt rất nhỏ của Pd tách ra trong dung dịch làm cho màu của dung dịch $PdCl_2$ trở nên đậm hơn.

b) $Si + 2KOH + H_2O \rightarrow K_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$

Lợi dụng phản ứng của silic với dung dịch kiềm, trước đây, người ta dùng hợp kim ferosilic để điều chế nhanh khí hiđro ở mặt trận.

c) $N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$

Phản ứng toả nhiệt mạnh nên N_2H_4 được dùng làm nhiên liệu cho tên lửa.

d) $Zn_3P_2 + 6H_2O \rightarrow 3Zn(OH)_2 + 2PH_3$

PH_3 rất độc nên người ta dùng Zn_3P_2 để làm thuốc diệt chuột.

2. a) Liên kết P-H là liên kết cộng hoá trị không phân cực, còn liên kết N-H là liên kết cộng hoá trị phân cực mạnh nên giữa các phân tử NH_3 tạo được liên kết hiđro, ngoài ra, phân tử NH_3 phân cực mạnh hơn phân tử PH_3 nên lực hút Van der Waals giữa các phân tử NH_3 cũng lớn hơn so với phân tử PH_3. Do đó, NH_3 có nhiệt độ sôi cao hơn PH_3.

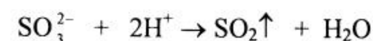
b) Liên kết C-H và liên kết Si-H đều là liên kết cộng hoá trị không phân cực nên tương tác giữa các phân tử CH_4 hoặc SiH_4 là lực hút Van der Waals. Mà SiH_4 có khối lượng phân tử lớn hơn CH_4 nên SiH_4 có nhiệt độ sôi cao hơn CH_4.

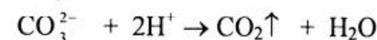
c) Silic đioxit tuy có công thức phân tử giống với cacbon đioxit nhưng thực ra, silic đioxit ở trạng thái rắn không tồn tại ở dạng từng phân tử riêng rẽ mà có cấu trúc polime. Tinh thể silic đioxit gồm những nhóm tứ diện SiO_4 liên kết với nhau qua những nguyên tử O chung. Quá trình nóng chảy của silic đioxit liên quan đến việc cắt đứt các liên kết hoá học nên nhiệt độ nóng chảy của silic đioxit rất cao. Còn cacbon đioxit ở trạng thái rắn có cấu trúc tinh thể phân tử. Lực hút giữa các phân tử là lực Van der Waals yếu nên tinh thể cacbon đioxit dễ nóng chảy. Vậy silic đioxit có nhiệt độ nóng chảy cao hơn cacbon đioxit.

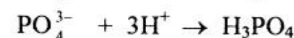
3. Trích mẫu thử. Cho dung dịch HCl dư vào mẫu thử, thu được dung dịch A và dẫn khí thoát ra qua 3 ống nghiệm mắc nối tiếp: ống nghiệm 1 đựng một ít dung dịch brom, ống nghiệm 2 đựng lượng dư dung dịch brom, ống nghiệm 3 đựng dung dịch nước vôi trong dư.

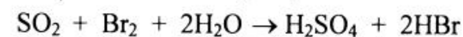
Ở ống nghiệm 1, dung dịch brom bị mất màu, suy ra trong dung dịch ban đầu có ion SO_3^{2-}.

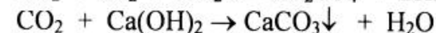
Ở ống nghiệm 3, nước vôi trong vẩn đục, suy ra trong dung dịch ban đầu có ion CO_3^{2-}.


$SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SO_2\uparrow + H_2O$


$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$

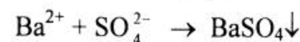

$PO_4^{3-} + 3H^+ \rightarrow H_3PO_4$


$SO_2 + Br_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr$


$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$

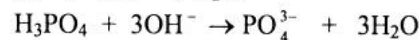
Chia dung dịch A thành 2 phần:

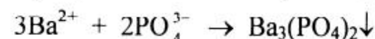
- Phần 1: Cho dung dịch $BaCl_2$ dư vào, xuất hiện kết tủa trắng, suy ra trong dung dịch ban đầu có ion SO_4^{2-}.


$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$

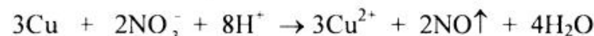
Lọc bỏ kết tủa, nhỏ dung dịch NaOH vào dung dịch nước lọc đến khi xuất hiện kết tủa trắng, suy ra trong dung dịch ban đầu có ion PO_4^{3-}.


$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

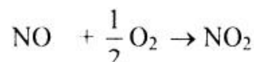

$H_3PO_4 + 3OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + 3H_2O$


$3Ba^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Ba_3(PO_4)_2\downarrow$

• Phần 2: Cho lá đồng vào, có khí bay ra, hoá nâu trong không khí, suy ra trong dung dịch ban đầu có ion NO_3^-.



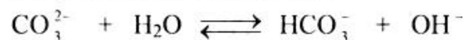
$$3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$



$$NO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO_2$$

4. Trích mẫu thử cho mỗi lần thí nghiệm:

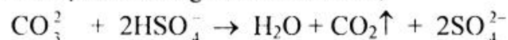
Cho phenolphtalein vào mỗi mẫu thử. Mẫu thử có màu hồng là dung dịch Na_2CO_3, các mẫu thử còn lại không màu.



$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

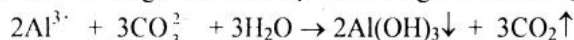
Dùng Na_2CO_3 làm thuốc thử để cho vào các mẫu thử còn lại.

Mẫu thử có sủi bọt khí không màu là $NaHSO_4$



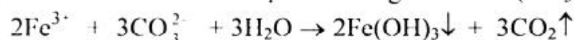
$$CO_3^{2-} + 2HSO_4^- \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow + 2SO_4^{2-}$$

Mẫu thử tạo kết tủa trắng keo và sủi bọt khí không màu là $AlCl_3$



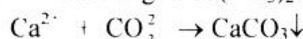
$$2Al^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$$

Mẫu thử tạo kết tủa đỏ nâu và sủi bọt khí không màu là $Fe(NO_3)_3$



$$2Fe^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$$

Mẫu thử tạo kết tủa trắng là $Ca(NO_3)_2$



$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow$$

Mẫu thử không tạo hiện tượng là NaCl.

5. Gọi công thức của khoáng chất là $Al_xSi_yO_zH_t$.

Đặt $\%m_O = a$; $\%m_H = b$.

Ta có: $a + b = 100 - (20{,}93 + 21{,}7)\% = 57{,}37$ (I)

Theo quy tắc hoá trị ta có: $3x + 4y + t = 2z$

$$\Rightarrow 3.\frac{20{,}93}{27} + 4.\frac{21{,}7}{28} + \frac{b}{1} = 2.\frac{a}{16} \Rightarrow \frac{a}{8} - b = \frac{20{,}93}{9} + \frac{21{,}7}{7} \approx 5{,}426 \quad \text{(II)}$$

Giải hệ phương trình (I) và (II) thu được: $a = 55{,}82$ và $b = 1{,}55$

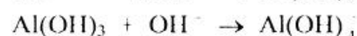
Mặt khác: $x : y : z : t = \frac{20{,}93}{27} : \frac{21{,}7}{28} : \frac{55{,}82}{16} : \frac{1{,}55}{1} = 2:2:9:4$

Công thức của khoáng chất: $Al_2Si_2O_9H_4$ hay $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ (cao lanh)

6. a) Thêm dung dịch NaOH vào dung dịch $AlCl_3$ thấy xuất hiện kết tủa trắng keo, sau đó tan lại:



$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$$



$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^-$$

Thêm HCl vào dung dịch thu được lại thấy xuất hiện kết tủa trắng keo, sau đó tan lại:

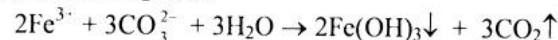


$$Al(OH)_4^- + H^+ \rightarrow Al(OH)_3 + H_2O$$



$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$$

b) Thêm dung dịch K_2CO_3 vào dung dịch $Fe(NO_3)_3$ thấy xuất hiện kết tủa đỏ nâu và sủi bọt khí không màu:



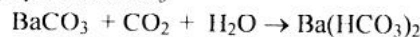
$$2Fe^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$$

7. Lấy mẫu thử từ các chất trên hoà tan lần lượt từng chất vào nước:

• Các chất tan tạo dung dịch là: NaCl; Na_2CO_3; Na_2SO_4.

• Các chất không tan là: $BaCO_3$; $BaSO_4$.

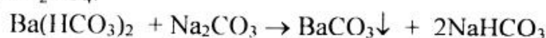
Hoà tan hai chất không tan trong nước vào nước có mặt CO_2. Chất tan dần tạo thành dung dịch là $BaCO_3$.



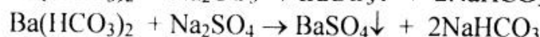
$$BaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ba(HCO_3)_2$$

Chất không tan còn lại là $BaSO_4$.

Dùng dung dịch $Ba(HCO_3)_2$ vừa điều chế được cho tác dụng với các dung dịch NaCl; Na_2CO_3; Na_2SO_4 ở trên. Nhận ra hai dung dịch có kết tủa trắng xuất hiện là Na_2CO_3; Na_2SO_4.



$$Ba(HCO_3)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow BaCO_3\downarrow + 2NaHCO_3$$

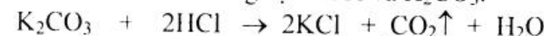


$$Ba(HCO_3)_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NaHCO_3$$

Dung dịch không có hiện tượng gì là NaCl.

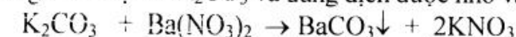
Lọc lấy kết tủa ở trên đem hoà tan trong nước có CO_2, kết tủa tan là $BaCO_3$, dung dịch ban đầu là Na_2CO_3; Chất còn lại là Na_2SO_4.

8. Lần lượt lấy ra một dung dịch làm thuốc thử đối với các dung dịch còn lại. Nếu có sủi bọt khí thoát ra thì đó là hai dung dịch HCl và K_2CO_3.



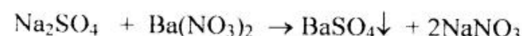
$$K_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2KCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

Cho hai dung dịch này vào 3 dung dịch còn lại. Nếu không có hiện tượng gì là HCl, có kết tủa trắng xuất hiện là K_2CO_3 và dung dịch được nhỏ vào là $Ba(NO_3)_2$



$$K_2CO_3 + Ba(NO_3)_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + 2KNO_3$$

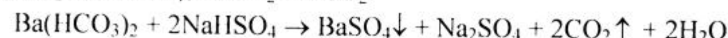
Cho dung dịch $Ba(NO_3)_2$ vào hai dung dịch còn lại nếu có kết tủa trắng xuất hiện là Na_2SO_4



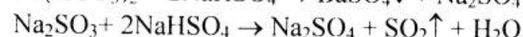
$$Na_2SO_4 + Ba(NO_3)_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NaNO_3$$

Còn lại là NaCl không hiện tượng gì.

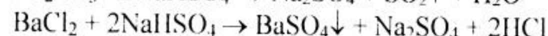
9. Theo đề ra, ta tìm được: A: $Ba(HCO_3)_2$; B: $NaHSO_4$; C: Na_2SO_3; D: $BaCl_2$; E: $BaSO_4$; F: CO_2; G: SO_2



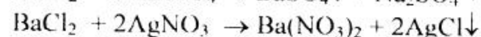
$$Ba(HCO_3)_2 + 2NaHSO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + Na_2SO_4 + 2CO_2\uparrow + 2H_2O$$



$$Na_2SO_3 + 2NaHSO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$



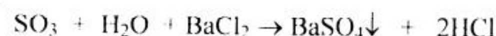
$$BaCl_2 + 2NaHSO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + Na_2SO_4 + 2HCl$$



$$BaCl_2 + 2AgNO_3 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + 2AgCl\downarrow$$

10. Lấy 1 mẫu khí X làm thí nghiệm:

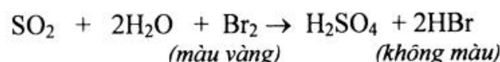
Bước 1: Dẫn hỗn hợp X qua dung dịch $BaCl_2$ (dư), nhận ra SO_3 và loại bỏ được SO_3.



$$SO_3 + H_2O + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$$

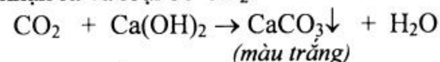
(màu trắng)

Bước 2: Dẫn hỗn hợp khí sau khi đi ra khỏi bình dung dịch $BaCl_2$ vào bình đựng nước brom (dư), nhận ra và loại bỏ SO_2.



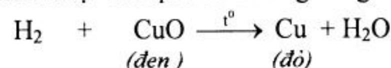
$SO_2 + 2H_2O + Br_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr$
(màu vàng) (không màu)

Bước 3: Dẫn hỗn hợp khí sau khi đi ra khỏi bình đựng nước brom vào nước vôi trong (dư) nhận ra và loại bỏ CO_2.



$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$
(màu trắng)

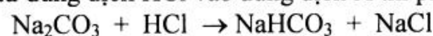
Bước 4: Khí còn lại dẫn qua CuO nung nóng nhận ra H_2.



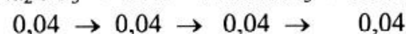
$H_2 + CuO \xrightarrow{t^0} Cu + H_2O$
(đen) (đỏ)

11. a) $n_{Na_2CO_3} = \dfrac{4,24}{106} = 0,04$ mol; $n_{HCl} = \dfrac{20.9,125}{36,5.100} = 0,05$ mol.

Khi cho từ từ dung dịch HCl vào dung dịch A thì phản ứng xảy ra theo thứ tự:

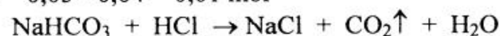


$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaHCO_3 + NaCl$

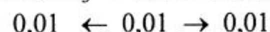


0,04 → 0,04 → 0,04 → 0,04

$\Rightarrow n_{HCl}$ còn = 0,05 - 0,04 = 0,01 mol



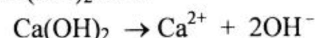
$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$



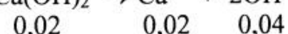
0,01 ← 0,01 → 0,01

$\Rightarrow n_{NaHCO_3}$ còn = 0,04 - 0,01 = 0,03 mol $\Rightarrow n_{HCO_3^-} = 0,03$ mol

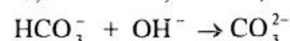
Khi cho tiếp $Ca(OH)_2$ vào:



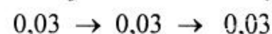
$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$



0,02 0,02 0,04

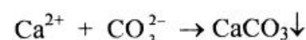


$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-}$

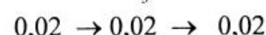


0,03 → 0,03 → 0,03

$\Rightarrow n_{OH^-}$ còn = 0,04 - 0,03 = 0,01 mol



$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow$



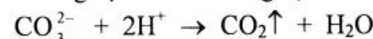
0,02 → 0,02 → 0,02

$\Rightarrow n_{CO_3^{2-}}$ còn = 0,03 - 0,02 = 0,01 mol

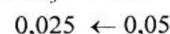
Vậy dung dịch thu được gồm: NaCl 0,05 mol; NaOH 0,01 mol; Na_2CO_3 0,01 mol

$\Rightarrow m_{NaCl}$ = 2,925 gam; m_{NaOH} = 0,4 gam; $m_{Na_2CO_3}$ = 1,06 gam

b) Khi cho từ từ dung dịch A vào dung dịch HCl thì có khí thoát ra ngay:



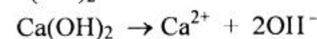
$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$



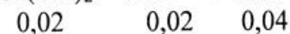
0,025 ← 0,05

$\Rightarrow n_{CO_3^{2-}}$ còn = 0,04 - 0,025 = 0,015 mol

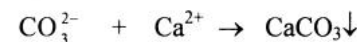
Khi cho tiếp $Ca(OH)_2$ vào:



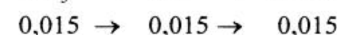
$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$



0,02 0,02 0,04



$CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_3\downarrow$



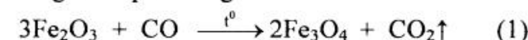
0,015 → 0,015 → 0,015

$\Rightarrow n_{Ca^{2+}}$ còn = 0,02 - 0,015 = 0,005 mol

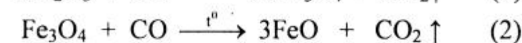
Các chất tạo thành sau khi các phản ứng kết thúc gồm: NaCl 0,05 mol; $CaCO_3$ 0,015 mol; NaOH 0,03 mol.

$\Rightarrow m_{NaCl}$ = 2,925 gam; m_{NaOH} = 1,2 gam; m_{CaCO_3} = 1,5 gam.

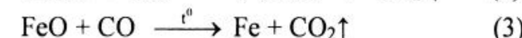
12. a) Các phương trình phản ứng:



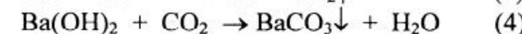
$3Fe_2O_3 + CO \xrightarrow{t^0} 2Fe_3O_4 + CO_2\uparrow$ (1)



$Fe_3O_4 + CO \xrightarrow{t^0} 3FeO + CO_2\uparrow$ (2)

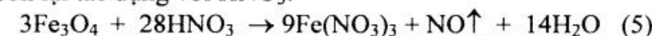


$FeO + CO \xrightarrow{t^0} Fe + CO_2\uparrow$ (3)

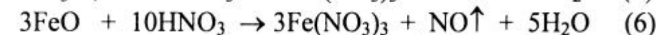


$Ba(OH)_2 + CO_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O$ (4)

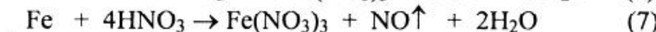
Chất rắn còn lại tác dụng với HNO_3:



$3Fe_3O_4 + 28HNO_3 \rightarrow 9Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 14H_2O$ (5)



$3FeO + 10HNO_3 \rightarrow 3Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 5H_2O$ (6)



$Fe + 4HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$ (7)

b) Gọi x là số mol của mỗi oxit trong hỗn hợp A, gọi y là số mol CO tham gia ba phản ứng (1), (2), (3). Ta có số mol của Fe trong hỗn hợp A là

$n_{Fe} = 2x + 3x + x = 6x$

Gọi a, b, c lần lượt là số mol của Fe, FeO, Fe_3O_4 trong hỗn hợp rắn.

Theo các phương trình (5), (6), (7), dựa vào số mol NO thoát ra, ta có phương trình:

$$a + \frac{1}{3}b + \frac{1}{3}c = \frac{2,24}{22,4} = 0,1$$

Hay: $3a + b + c = 0,3$ (8)

Dựa vào khối lượng hỗn hợp rắn ta có phương trình:

$56a + 72b + 232c = 19,2$

Hay: $7a + 9b + 29c = 2,4$ (9)

Cộng theo vế (8) và (9): $10a + 10b + 30c = 2,7 \Rightarrow a + b + 3c = 0,27$

Theo định luật BTNT ta có số mol Fe trong hỗn hợp A bằng số mol Fe trong hỗn hợp rắn :

$n_{Fe} = a + b + 3c = 6x = 0,27 \Rightarrow x = 0,045$ mol

Vậy khối lượng hỗn hợp A là: $m_1 = 160x + 232x + 72x = 20,88$ gam

Theo các phương trình (1), (2) và (3):

$m_A + m_{CO} = m_{CR} + m_{CO_2}$

$\Rightarrow 20,88 + 28y = 19,2 + 44y \Rightarrow y = 0,105$ mol

Vậy khối lượng kết tủa trắng:

$m_2 = 0,105.\ 197 = 20,685$ gam

Tổng số mol $Fe(NO_3)_3$ tạo thành ở các phản ứng (5), (6), (7) là

$n_{Fe(NO_3)_3} = 2x + 3x + x = 6x$

Số mol HNO_3 tạo ra muối $Fe(NO_3)_3$ là

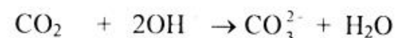
$$n_{HNO_3} = 3n_{Fe(NO_3)_3} = 18x = 18.\ 0,045 = 0,81 \text{ mol}$$

Số mol HNO_3 tạo ra 0,1 mol NO là 0,1 mol

$\Rightarrow \Sigma n_{HNO_3}$ cần dùng là

$$0,81 + 0,1 = 0,91 \text{ mol}$$

13. $n_{OH^-} = n_{NaOH} + 2n_{Ba(OH)_2} = 0,225 \text{ mol};\ n_{Ba^{2+}} = n_{Ba(OH)_2} = 0,1 \text{ mol}$



$$CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

$$0,1125 \leftarrow 0,225 \rightarrow 0,1125$$

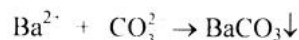
$\Rightarrow n_{CO_2}$ còn = 0,15 - 0,1125 = 0,0375 mol



$$CO_2 + CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2HCO_3^-$$

$$0,0375 \rightarrow 0,0375 \rightarrow 0,075$$

$\Rightarrow n_{CO_3^{2-}}$ còn = 0,1125 - 0,0375 = 0,075 mol

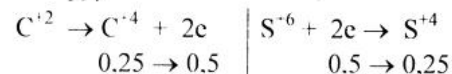


$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow$$

$$0,075 \leftarrow 0,075 \rightarrow 0,075$$

$\Rightarrow m_{\text{kết tủa}} = 197.0,075 = 14,775$ gam

14. $n_{CO_2} = n_{BaCO_3} = \dfrac{49,25}{197} = 0,25 \text{ mol}$



$$C^{+2} \rightarrow C^{+4} + 2e \quad\Big|\quad S^{+6} + 2e \rightarrow S^{+4}$$

$$0,25 \rightarrow 0,5 \quad\Big|\quad 0,5 \rightarrow 0,25$$

$\Rightarrow V = 0,25.22,4 = 5,6$ lít

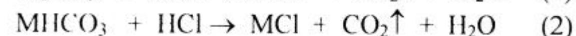
15.

a) Gọi x, y, z lần lượt là số mol của M_2CO_3, $MHCO_3$, MCl trong hỗn hợp (x, y, z > 0).

Các phương trình phản ứng:



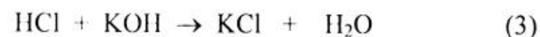
$$M_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2MCl + CO_2\uparrow + H_2O \quad (1)$$



$$MHCO_3 + HCl \rightarrow MCl + CO_2\uparrow + H_2O \quad (2)$$

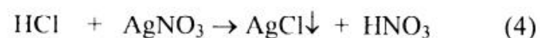
Dung dịch B chứa MCl, HCl dư.

• $\frac{1}{2}$ dung dịch B + KOH chỉ có HCl phản ứng:

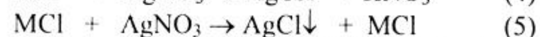


$$HCl + KOH \rightarrow KCl + H_2O \quad (3)$$

• $\frac{1}{2}$ dung dịch B + dung dịch $AgNO_3$:



$$HCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3 \quad (4)$$



$$MCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + MCl \quad (5)$$

Từ (3) suy ra: $n_{HCl(B)} = 2n_{KOH} = 2.0,125.0,8 = 0,2$ mol

Từ (4),(5) suy ra:

$\Rightarrow \Sigma n_{(HCl + MCl\ trong\ B)} = 2n_{AgCl} = \dfrac{2.68,88}{143,5} = 0,96$ mol;

$\Rightarrow n_{MCl(B)} = 0,96 - 0,2 = 0,76$ mol

Từ (1) và (2) ta có:

$\Rightarrow \Sigma n_{(M_2CO_3 + MHCO_3)} = n_{CO_2} = \dfrac{17,6}{44} = 0,4$ mol

Vậy: $n_{CO_2} = x + y = 0,4$ (6)

$n_{MCl(B)} = 2x + y + z = 0,76$ (7)

$m_A = (2M + 60)x + (M + 61)y + (M + 35,5)z = 43,71$

$\Rightarrow 0,76M + 60x + 61y + 35,5z = 43,71$ (8)

Lấy (7) - (6) ta được: $x + z = 0,36 \Rightarrow z = 0,36 - x;\ y = 0,4 - x$.

Thế vào (8) được: $0,76M - 36,5x = 6,53$

$\Rightarrow 0 < x = \dfrac{0,76M - 6,53}{36,5} < 0,36 \Rightarrow 8,6 < M < 25,88.$

Vì M là kim loại hóa trị I nên M chỉ có thể là Na.

• Tính % khối lượng các chất: Giải hệ (6), (7), (8) ta được:

x = 0,3 mol; y = 0,1 mol; z = 0,06 mol.

$\%Na_2CO_3 = \dfrac{0,3.106.100}{43,71} = 72,75\%$

$\%NaHCO_3 = \dfrac{0,1.84.100}{43,71} = 19,22\%$

$\%NaCl = 100 - (72,75 + 19,22) = 8,03\%$

b) • $n_{HCl(B)} = 2x + y + 0,2 = 0,9 \text{ mol} \Rightarrow V = \dfrac{0,9.36,5.100}{10,52.1,05} = 297,4$ ml

• $n_{NaCl} = 0,76 \text{ mol} \Rightarrow m_{NaCl} = 0,76.58,5 = 22,23$ gam

Chuyên đề 7. ĐẠI CƯƠNG HOÁ HỌC HỮU CƠ

A. LÍ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

I. KHÁI NIỆM VỀ CẤU TRÚC PHÂN TỬ

1. Cấu tạo

- Cấu tạo hóa học cho biết thành phần nguyên tố của phân tử, trật tự liên kết và các kiểu liên kết hóa học giữa các nguyên tử trong phân tử.
- Sự khác nhau về cấu tạo hóa học dẫn tới hiện tượng đồng phân cấu tạo.
- Cách viết đồng phân cấu tạo:

Bước 1: Tính độ bất bão hoà (Δ) của hợp chất hữu cơ để biết được tổng số liên kết π + số vòng trong phân tử

- C_xH_y hoặc $C_xH_yO_z$

$$\Delta = \frac{2x+2-y}{2}$$

- $C_xH_yN_t$ hoặc $C_xH_yO_zN_t$

$$\Delta = \frac{2x+2-y+t}{2}$$

- $C_xH_yO_zN_tX_v$ (X: halogen)

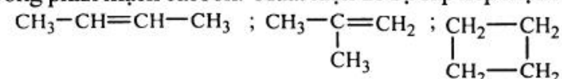
$$\Delta = \frac{2x+2-(y+v)+t}{2}$$

Bước 2: Xác định các đồng phân cần viết theo yêu cầu bài toán:

- Hợp chất hữu cơ thuộc dãy đồng đẳng nào?
- Mạch hở hay mạch vòng ?

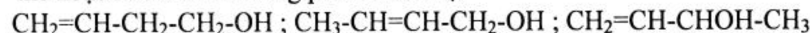
⇒ Dựa vào giá trị của Δ và số lượng nguyên tố có mặt trong phân tử để phân loại đồng phân cấu tạo có thể có:

+ Đồng phân mạch cacbon: Xuất hiện do sự sắp xếp mạch cacbon khác nhau. *Ví dụ:*

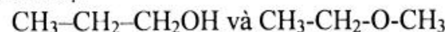


+ Đồng phân cách chia mạch cacbon: xuất hiện do sự chia cắt mạch cacbon khác nhau. *Ví dụ:*. CH_3COOCH_3 và $HCOOC_2H_5$

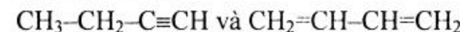
+ Đồng phân vị trí: Xuất hiện do sự khác nhau vị trí của nối đôi, nối ba, nhóm thế hoặc nhóm chức trong phân tử. *Ví dụ:*


$CH_2=CH-CH_2-CH_2-OH$; $CH_3-CH=CH-CH_2-OH$; $CH_2=CH-CHOH-CH_3$

+ Đồng phân nhóm chức: Xuất hiện do sự thay đổi cấu tạo nhóm chức trong phân tử. *Ví dụ:*


$CH_3-CH_2-CH_2OH$ và $CH_3-CH_2-O-CH_3$

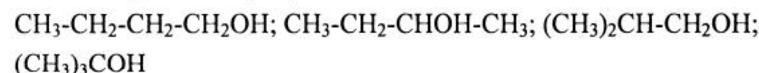
+ Đồng phân liên kết: Xuất hiện do sự thay đổi liên kết giữa các nguyên tử cacbon với nhau. *Ví dụ:*


$CH_3-CH_2-C\equiv CH$ và $CH_2=CH-CH=CH_2$

Bước 3: Viết sườn mạch cacbon có thể có, từ mạch dài nhất (mạch không nhánh) đến mạch ngắn nhất, nếu là mạch vòng thì từ vòng rộng nhất đến vòng nhỏ nhất.

Bước 4: Thêm nối đôi, nối ba, nhóm chức vào các vị trí thích hợp trên từng mạch cacbon. Cuối cùng bão hòa hoá trị của cacbon bằng số nguyên tử H cho đủ.

Ví dụ: Viết các đồng phân của $C_4H_{10}O$.



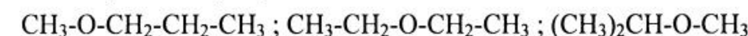
$$\Delta = \frac{2.4+2-10}{2} = 0$$

Vì Δ = 0 nên trong phân tử không có liên kết π hoặc vòng. Vậy $C_4H_{10}O$ có thể là

- Ancol no, đơn chức, mạch hở:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$; $CH_3-CH_2-CHOH-CH_3$; $(CH_3)_2CH-CH_2OH$; $(CH_3)_3COH$

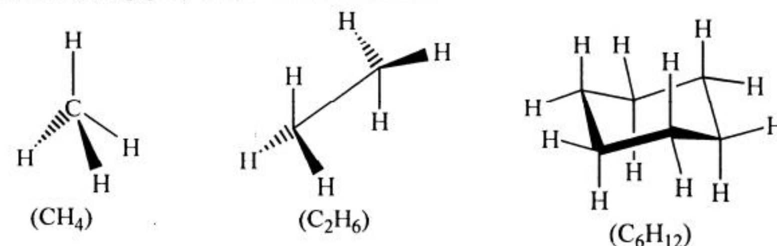
- Ete no, đơn chức, mạch hở:


$CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_3$; $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$; $(CH_3)_2CH-O-CH_3$

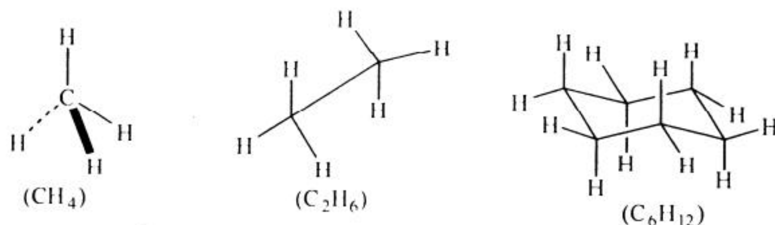
2. Các công thức biểu diễn cấu trúc

a) Công thức phối cảnh

Công thức phối cảnh nhằm mô tả vị trí của các nguyên tử trong phân tử đúng như cách sắp xếp không gian thực sự của chúng. Dựa vào thực tế là một vật càng xa mắt ta thì càng cảm thấy nó nhỏ đi và ngược lại. Người ta quy ước như sau: Liên kết ở gần được vẽ đậm hơn liên kết ở xa, đầu liên kết ở gần được vẽ to hơn đầu liên kết ở xa mắt người quan sát, những liên kết nằm trên mặt phẳng giấy được vẽ nét gạch bình thường, những liên kết hướng về phía trước mặt phẳng giấy được vẽ nét đậm, những liên kết hướng về phía sau mặt phẳng giấy được vẽ bằng nét gián đoạn. Ví dụ: Công thức phối cảnh của metan, etan và xiclohexan (dạng ghế) được vẽ như hình sau:

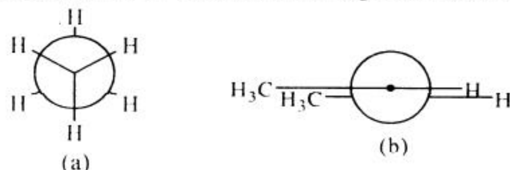


Để cho dễ viết, người ta có thể biểu diễn các công thức phối cảnh trên một cách đơn giản hơn.



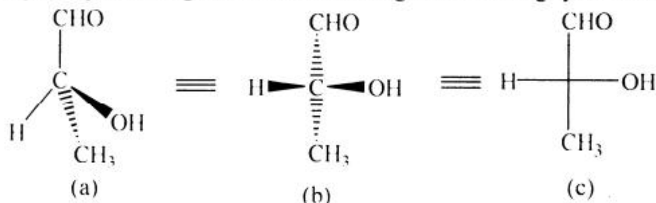
b) Công thức chiếu Niumen

Để có công thức chiếu Niumen, chúng ta nhìn phân tử dọc theo một liên kết nào đó, thường là liên kết cacbon-cacbon được lựa chọn có mục đích rồi chiếu tất cả các nguyên tử lên mặt giấy. Nguyên tử C ở đầu liên kết gần mắt ta (C_1) được thể hiện bằng một hình tròn và che khuất nguyên tử C ở đầu kia của liên kết (C_2). Các liên kết với C_1 được nhìn thấy toàn bộ, chúng xuất phát từ tâm của hình tròn C_1. Các liên kết với C_2 chỉ nhìn thấy được phần ló ra từ chu vi của hình tròn C_1. Ví dụ: Nếu nhìn phân tử C_2H_6 dọc theo liên kết C-C từ trái sang phải ta sẽ nhận được công thức Niumen (hình a); Nếu nhìn phân tử *cis* - but-2-en dọc theo liên kết C=C ta sẽ được công thức Niumen (hình b).



c) Công thức chiếu Fisơ

Để biểu diễn cấu trúc ba chiều ở nguyên tử cacbon no mà không dùng đến cách vẽ phối cảnh phức tạp (hình a), người ta quy ước như sau: Đặt công thức phối cảnh của phân tử sao cho cho nguyên tử C được chọn nằm trong mặt phẳng trang giấy (hình b); Chiếu công thức phối cảnh đó lên mặt giấy, ta được công thức chiếu Fisơ (hình c) mà ở đó đường nằm ngang biểu diễn 2 liên kết hướng về mắt người quan sát, giao điểm của chúng biểu diễn nguyên tử cacbon no.



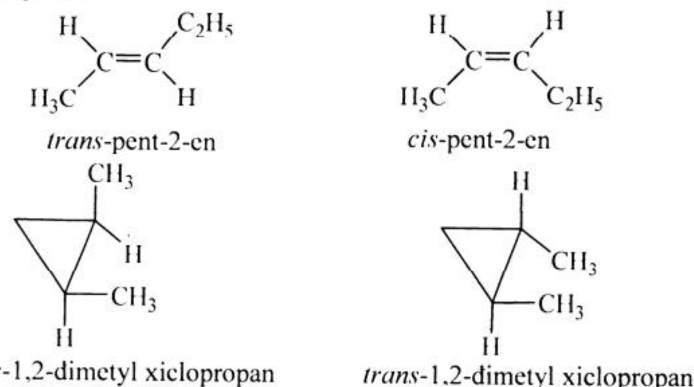
Ở công thức chiếu Fisơ chỉ thấy có mối quan hệ không gian phải - trái, trên dưới, còn quan hệ trước sau không thấy được từ công thức mà chỉ nhận ra được qua suy luận từ quy ước là các nhóm ở hai đầu đoạn nằm ngang thì ở bên trên trang giấy, hai nhóm ở hai đầu đường thẳng đứng thì nằm ở dưới trang giấy. Vì thế, không được tùy tiện xoay công thức Fisơ.

3. Cấu hình

- Ngoài ý nghĩa về cấu tạo hóa học, cấu hình còn cho biết sự phân bố của các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử trong không gian xung quanh một trung tâm hay hệ trung tâm nhất định nào đó.
- Sự khác nhau về cấu hình phân tử dẫn đến hiện tượng đồng phân cấu hình bao gồm đồng phân hình học và đồng phân quang học.

a) Đồng phân hình học

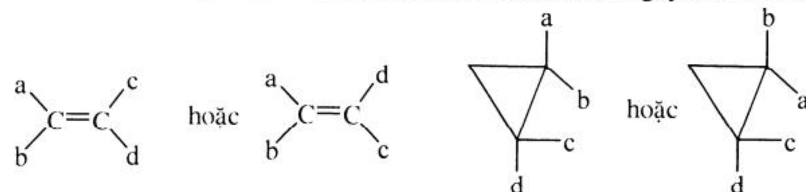
- Là loại đồng phân không gian (hay đồng phân lập thể) gây nên bởi sự phân bố khác nhau của các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử ở hai bên một bộ phận "cứng nhắc" như nối đôi, vòng no, ...



- Điều kiện để xuất hiện đồng phân hình học:

+ Điều kiện cần: Phân tử phải có liên kết đôi (một liên kết đôi hay một số liên kết đôi) hoặc vòng no (thường là vòng nhỏ) trong phân tử. Coi đó là bộ phận "cứng nhắc" cản trở sự quay tự do của nguyên tử (hay nhóm nguyên tử) ở bộ phận đó.

+ Điều kiện đủ: Ở mỗi nguyên tử cacbon của liên kết đôi và ít nhất hai nguyên tử cacbon của vòng no phải có hai nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau.

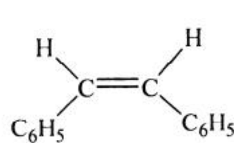


Với $a \neq b : c \neq d$

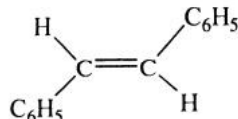
- Danh pháp đồng phân hình học

α) Hệ danh pháp cis - trans

Trong hệ danh pháp này, những dạng có hai nhóm thế được phân bố ở cùng một phía đối với mặt phẳng của nối đôi hay vòng no thì được gọi là cis, nếu khác phía thì gọi là trans. Ví dụ:



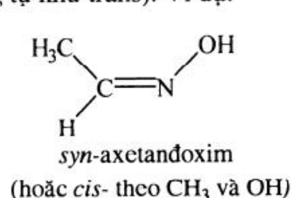
cis-Stinben



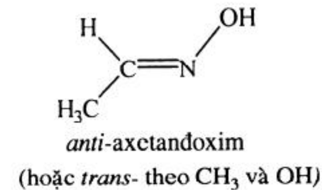
trans-Stinben

β) Hệ danh pháp syn - anti

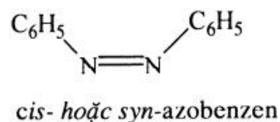
Hệ danh pháp này thường dùng cho các hợp chất có liên kết -N=N- và >C=N-. Đáng chú ý là đối với oxim của anđehit RCH=NOH người ta căn cứ vào vị trí trong không gian của R và OH để gọi cấu hình syn (tương tự như cis) hay anti (tương tự như trans). Ví dụ:



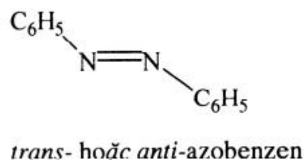
syn-axetanđoxim
(hoặc *cis*- theo CH_3 và OH)



anti-axetanđoxim
(hoặc *trans*- theo CH_3 và OH)



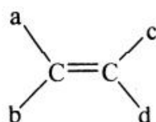
cis- *hoặc syn*-azobenzen



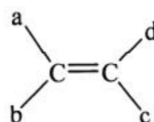
trans- hoặc *anti*-azobenzen

γ) Hệ danh pháp Z - E

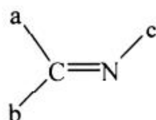
Phân tử có dạng abC=Ccd hoặc abC=Nc. Về độ hơn cấp, nếu $\begin{cases} a > b \\ c > d \end{cases}$ thì ta có:



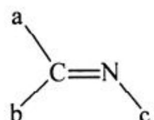
Dạng Z -



Dạng E -

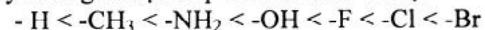


Dạng Z -



Dạng E -

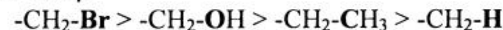
Độ hơn cấp của nhóm thế được căn cứ vào số thứ tự Z (điện tích hạt nhân) của nguyên tử gắn trực tiếp vào nối đôi. Ví dụ:



- H < -CH_3 < -NH_2 < -OH < -F < -Cl < -Br

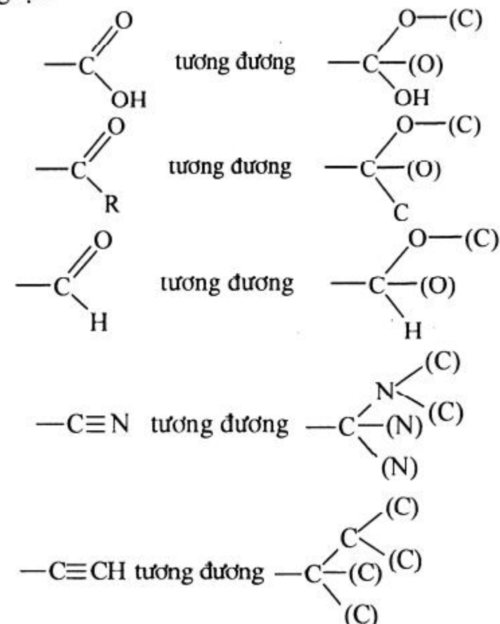
Z: 1 6 7 8 9 17 35

Nếu hai nguyên tử gắn vào nối đôi là đồng nhất thì cần xét đến nguyên tử tiếp theo. Ví dụ:

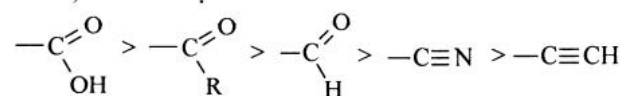


-CH_2-**Br** > -CH_2-**OH** > -CH_2-**C**H_3 > -CH_2-**H**

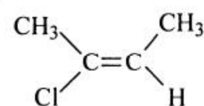
Những nguyên tử (ở nhóm thế) mang nối đôi hoặc nối ba được coi như tương đương hai hoặc ba nối đơn với các nguyên tử giả định được ghi trong dấu ngoặc.

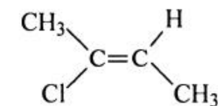


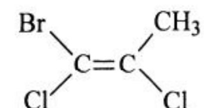
Theo đó, ta có thứ tự:

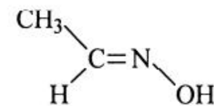


Ví dụ:


(*E*) - 2-clobut-2-en


(*Z*) - 2-clobut-2-en


(*E*) - 1-brom-1,2-đicloprop-2-en


(*E*) - axetanđoxim

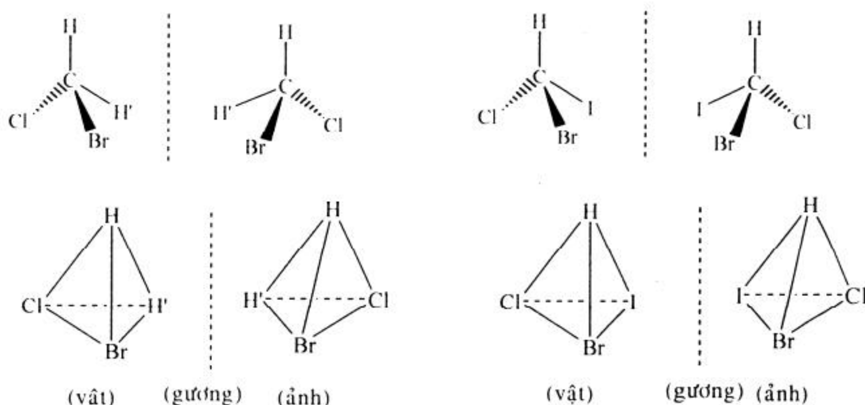
b) Đồng phân quang học

α) Khái niệm về ánh sáng phân cực và chất quang hoạt

- Ánh sáng phân cực phẳng: Ánh sáng thường là ánh sáng dao động trên mọi phương truyền. Ánh sáng phân cực phẳng là ánh sáng chỉ dao động trên một mặt phẳng nhất định.
- Chất quang hoạt: Là chất khi cho ánh sáng phân cực đi qua thì làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực một góc + α hoặc - α.

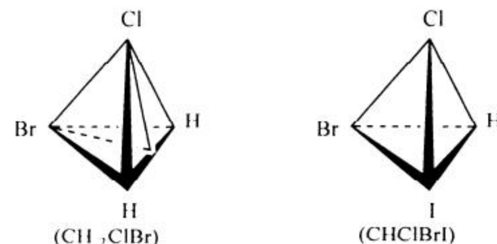
β) Điều kiện xuất hiện đồng phân quang học

Để xuất hiện tính quang hoạt, phân tử phải có yếu tố không trùng vật - ảnh. Khi có yếu tố này một phân tử và ảnh của nó qua gương không thể lồng khít vào nhau bằng các phép tịnh tiến và quay, tương tự như hai bàn tay của một người bình thường. Ví dụ:

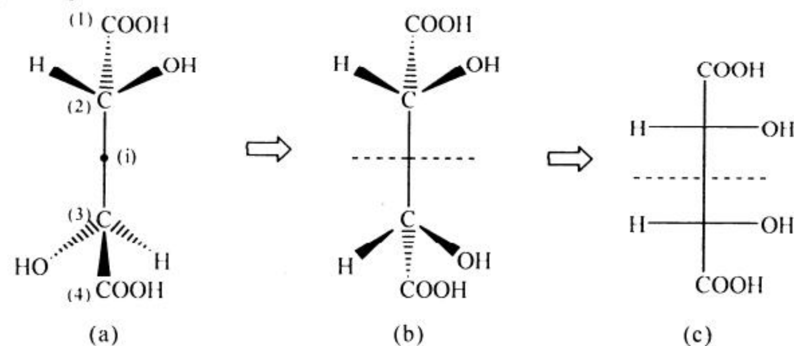


Từ hình trên ta thấy, nếu xoay phân tử CH_2BrCl (bên trái) 180^0 theo phương thẳng đứng sao cho H của nó trùng với H' của ảnh của nó thì các nguyên tử còn lại sẽ trùng khít lên nhau tức là có thể làm cho nó và ảnh gương của nó trùng khít vào nhau. Đối với phân tử CHClBrI (bên phải) thì dù có xoay và tịnh tiến theo cách nào cũng không thể làm cho nó trùng khít với ảnh gương của nó được. Người ta nói phân tử CHClBrI có tính không trùng vật - ảnh hay có tính quang hoạt.

Những vật thể nào không có tâm đối xứng và không có mặt đối xứng thì có tính không trùng vật - ảnh. Ví dụ, ở phân tử CH_2ClBr và CHClBrI đều không có tâm đối xứng, nhưng phân tử CH_2ClBr có mặt đối xứng nên không có tính không trùng vật - ảnh, còn phân tử CHClBrI không có mặt đối xứng nên có tính không trùng vật - ảnh.



Cần chú ý rằng, khi xét mặt phẳng và tâm đối xứng của phân tử phải dùng công thức phối cảnh, có thể dùng công thức chiếu Niumen nhưng không nên dùng công thức chiếu Fisơ. Bởi vì công thức chiếu Fisơ (do những quy ước của nó) đã không còn phản ánh đúng tính đối xứng của phân tử thật. Ví dụ, axit mesotactric ở dạng bền nhất của nó (a) không có mặt đối xứng mà có tâm đối xứng (i tại trung điểm của liên kết $C^2–C^3$). Để viết công thức chiếu Fisơ ta chuyển sang dạng kém bền nhất (b). Khi đó, nó trở nên có mặt đối xứng mà không còn tâm đối xứng nữa. Hậu quả là công thức chiếu Fisơ (c) có mặt đối xứng (đường nét đứt) mà không có tâm đối xứng, khác hẳn với dạng tồn tại thực của phân tử.



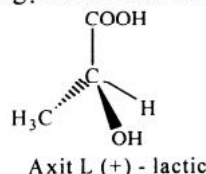
γ) Nguyên tử cacbon bất đối

Ở hợp chất CHClBrI, nguyên tử cacbon đính với bốn nguyên tử khác nhau làm cho phân tử không có yếu tố đối xứng nào. Vậy những nguyên tử cacbon đính với 4 nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau được gọi là nguyên tử cacbon bất đối và được kí hiệu là C*.

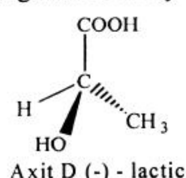
Hiển nhiên là nếu phân tử có một nguyên tử cacbon bất đối thì nó sẽ có tính chất không trùng vật - ảnh. Những phân tử có nhiều C* thì cũng sẽ có tính chất không trùng vật - ảnh trừ trường hợp phân tử có tâm đối xứng hoặc mặt phẳng đối xứng. Chẳng hạn như phân tử axit mesotactric có hai C* nhưng lại có tâm đối xứng (a) hoặc mặt phẳng đối xứng (b), vì thế không có tính chất không trùng vật - ảnh.

δ) Chất đối quang

Hai đồng phân quang học có trị số độ quay cực riêng như nhau nhưng dấu thì đối nhau được gọi là hai chất đối quang hai đơn giản hơn là hay đối quang. Ví dụ:



Axit L (+) - lactic

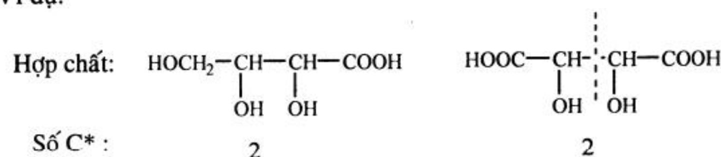


Axit D (-) - lactic

$[\alpha]_D^{25}$ $+3,8^0$ $-3,8^0$

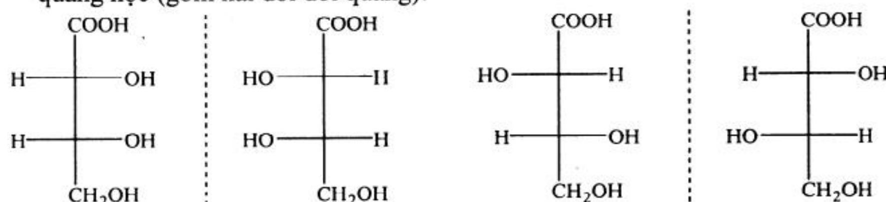
Thông thường thì số lượng đồng phân quang học của một chất chứa n nguyên tử cacbon bất đối là 2^n. Nhưng nếu nguyên tử cacbon bất đối lại thuộc hai nửa mặt phẳng có cấu tạo hóa học như nhau thì số lượng đồng phân quang học sẽ nhỏ hơn 2^n. Ví dụ:

Hợp chất:

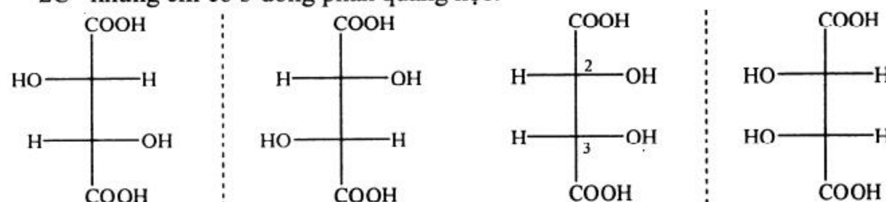


Số C* :	2	2
Đặc điểm:	Hai nửa khác nhau	Hai nửa giống nhau
Số đồng phân quang học:	4	3

Thật vậy, với hợp chất 2,3,4 - trihiđroxibutanoic có 2C* sẽ có 4 đồng phân quang học (gồm hai đôi đối quang):



Tiếp theo đối với phân tử axit tactric, HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH có 2C* nhưng chỉ có 3 đồng phân quang học.



Axit (-) - tactric   Axit (+) - tactric   Axit mesotactric

$[\alpha]_D^{25}$: -12^0 $+12^0$ 0^0

Nếu quay phân tử axit mesotactric xung quanh trục nằm trên mặt phẳng giấy và vuông góc với C_2-C_3 thì tại trung điểm của nó một góc 180^0, rồi dùng phép tịnh tiến thì sẽ làm cho nó trùng khít với ảnh gương của mình.

Những đồng phân quang học có chứa nhiều C* nhưng do có mặt đối xứng hoặc tâm đối xứng mà không có tính quang hoạt được gọi là hợp chất meso.

ω) Biến thể raxemic

Thông thường trong tự nhiên cũng như trong quá trình tổng hợp hữu cơ người ta hay gặp hai chất đối quang ở dạng tập hợp với số mol bằng nhau. Tập hợp đó gọi là biến thể raxemic. Do sự bù trừ về năng suất quay cực, biến thể raxemic không có tính quang hoạt. Ví dụ:

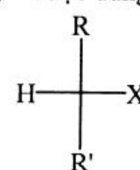
50% axit L (+) - lactic + 50% axit D (-) - lactic = axit D, L (±) - lactic

$[\alpha]_D^{25}$: $+3,8^0$ $-3,8^0$ 0^0

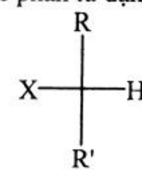
c) Danh pháp cấu hình

α) Cấu hình tương đối. Danh pháp D-L

Kí hiệu D, L được dùng với các phân tử dạng R-*CHX-R'

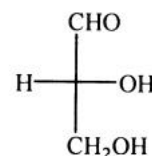


Dạng D

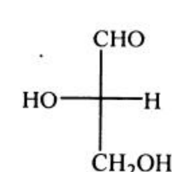


Dạng L

Ví dụ:



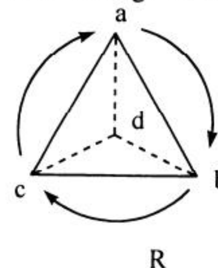
D - Glixeranđehit

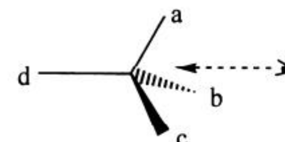


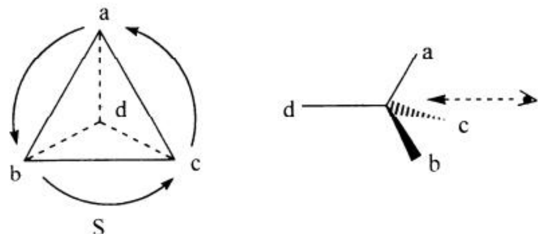
L - Glixerandehit

β) Cấu hình tuyệt đối. Danh pháp R-S

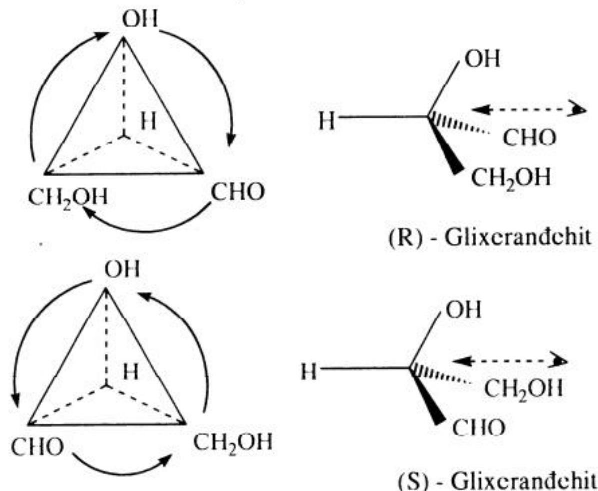
Có phân tử *Cabcd với độ hơn cấp a > b > c > d. Đặt phân tử sao cho d ở xa người quan sát, khi đó thứ tự giảm dần độ hơn cấp của ba nhóm thế còn lại theo chiều kim đồng hồ ta có cấu hình R; ngược chiều kim đồng hồ là S.







Ví dụ:



(R) - Glixerandehit

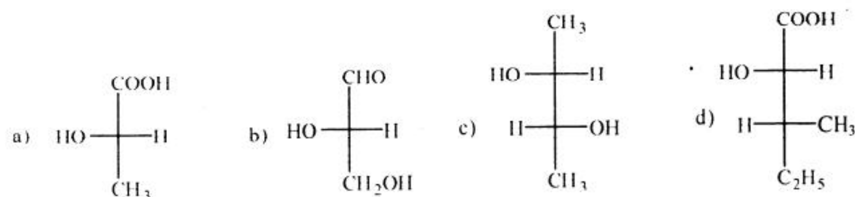
(S) - Glixerandehit

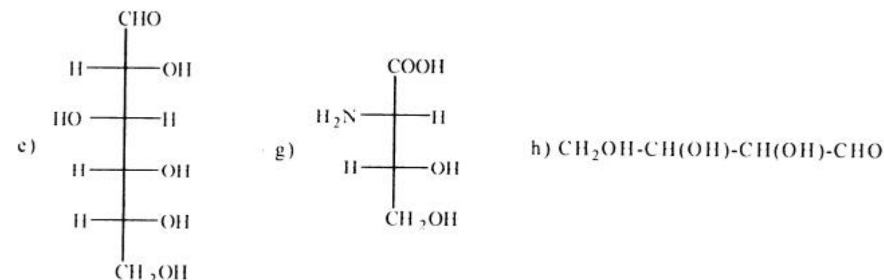
γ) Cách xác định cấu hình R, S dựa vào công thức Fisơ

Để thuận tiện Epling đưa ra cách gọi tên theo R, S mà không cần chuyển về công thức không gian ba chiều:

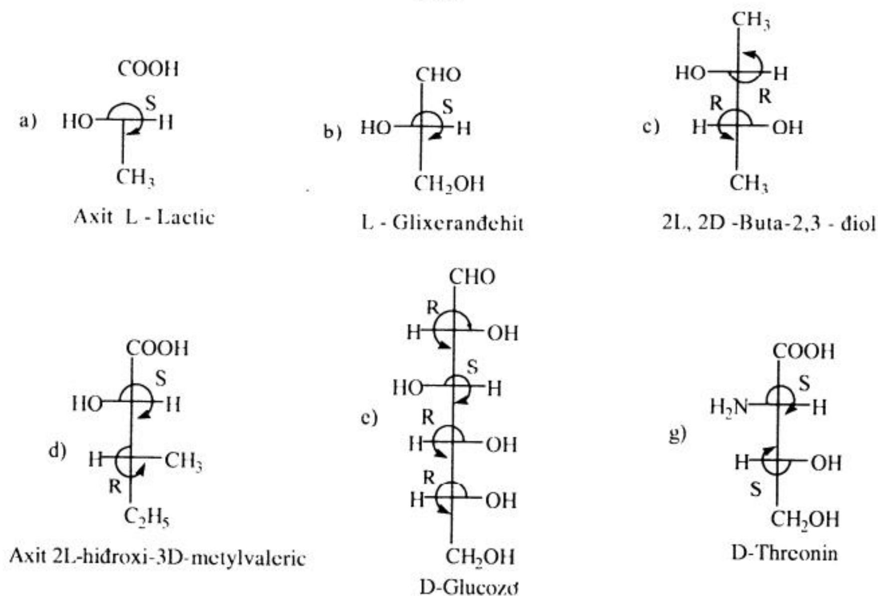
- Nếu nhóm thế nhỏ nhất nằm trên đường nằm ngang thì thứ tự giảm dần độ hơn cấp của các nhóm thế còn lại theo chiều kim đồng hồ là cấu hình S, ngược chiều kim đồng hồ là cấu hình R.
- Nếu nhóm thế nhỏ nhất trên đường thẳng đứng thì ngược lại, theo chiều kim đồng hồ là R, ngược chiều kim đồng hồ là S.

Ví dụ: Chỉ rõ cấu hình của các nguyên tử cacbon bất đối trong các trường hợp sau:

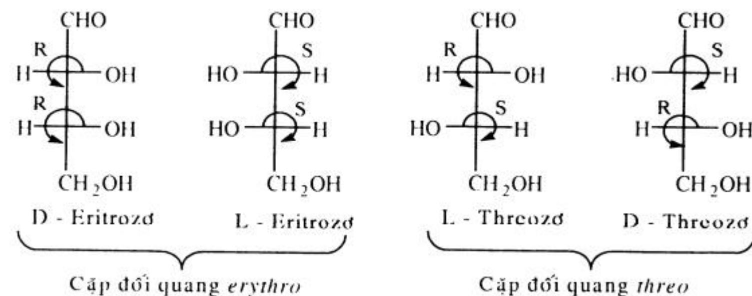




Giải

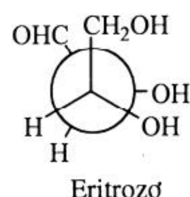


h) $CH_2OH-CH(OH)-CH(OH)-CHO$ có 4 đồng phân quang học:

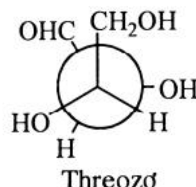


Chú ý: - Mỗi đồng phân eritrozơ đối với đồng phân threozơ và ngược lại, là những đồng phân quang học, nhưng không phải đồng phân đối quang của nhau mà là những đồng phân lập thể đi - a.

- Để phân biệt cấu hình của các hợp chất có hai C* khác nhau và kề nhau người ta dùng các tiếp đầu ngữ erythro- (có cấu hình tương tự eritrozơ) khi viết công thức Niumen dạng che khuất có 2 hoặc 3 nhóm thế lớn trùng nhau và threo- (tương tự threozơ) khi viết công thức Niumen dạng che khuất có 1 hoặc không có nhóm thế lớn trùng nhau.

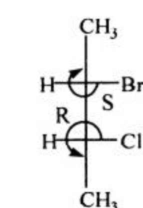


Eritrozơ

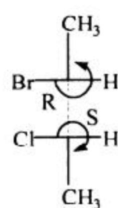


Threozơ

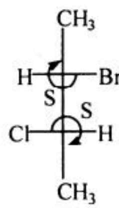
Ví dụ:



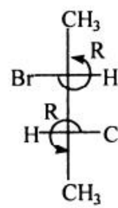
D - Erythro-2-brom -3-clobutan



L - Erythro-2-brom -3-clobutan



L - Threo-2-brom -3-clobutan



D - Threo-2-brom -3-clobutan

4. Cấu dạng

- Cấu dạng là những dạng cấu trúc không gian sinh ra do sự quay một nhóm nguyên tử này đối với một nhóm nguyên tử khác xung quanh liên kết đơn giữa chúng mà không làm đứt liên kết đó.
- Điều kiện để xuất hiện cấu dạng là phải có 4 nguyên tử liên kết liên tiếp với nhau bằng liên kết σ: A-B-C-D.

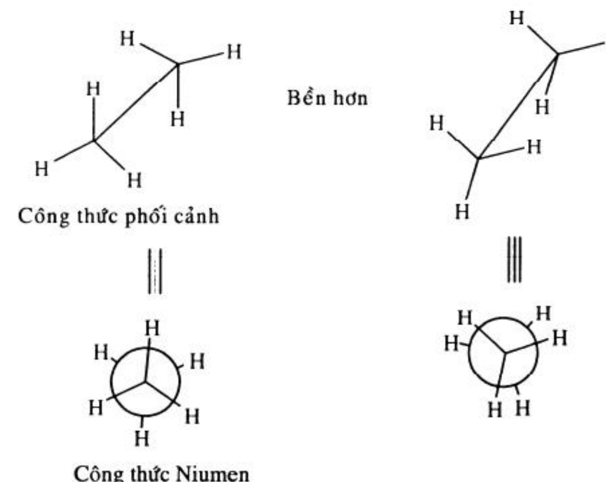
Ví dụ: a) Khi nhìn vào phân tử etan dọc theo trục liên kết C-C người ta thấy các nguyên tử H ở hai nguyên tử C không che khuất từng cặp một, trái lại chúng ở những vị trí xen kẽ nhau. Hãy giải thích tại sao và sắp xếp các nguyên tử trong phân tử đó.

b) Viết công thức mô tả cấu dạng bền của: 1,2 - đicloetan và 2-aminoetanol.

c) Viết công thức cấu dạng của etylenglicol; buta-1,3-đien và 2-(tert-butyl)buta-1,3-đien.

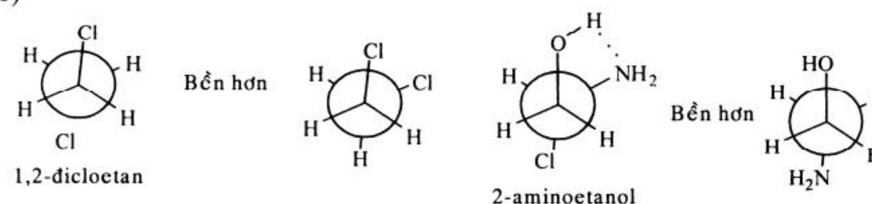
Giải

a)

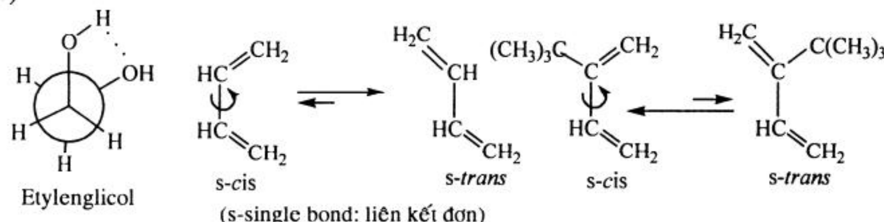


Do ở dạng xen kẽ sẽ giảm được tương tác giữa các nguyên tử H, tăng độ bền của phân tử.

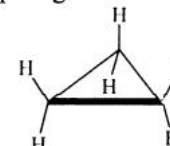
b)



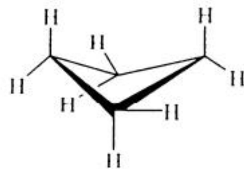
c)



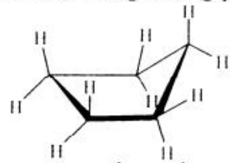
- Cấu dạng của xiclohexan:
  - *Xiclopropan:* Là một vòng phẳng kém bền.



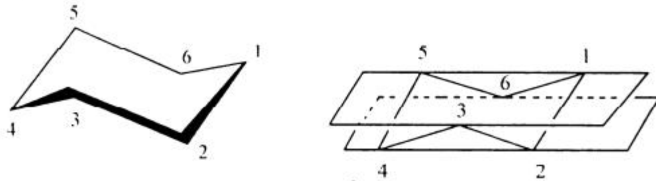
  - *Xiclobutan:* Là một vòng không phẳng và cũng kém bền.



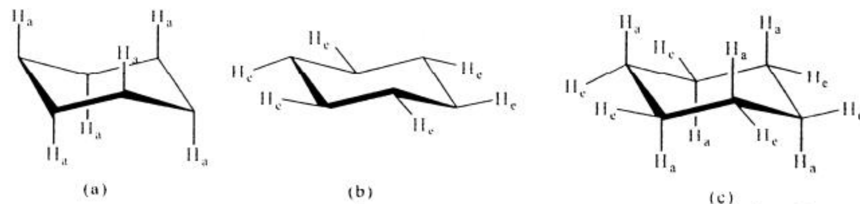
- *Xiclopentan:* Cũng là một vòng không phẳng.



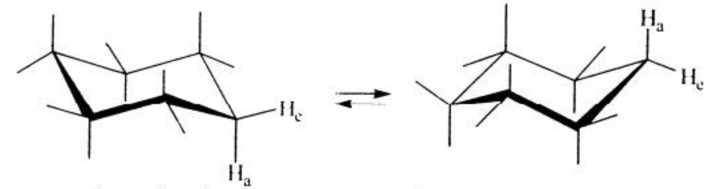
- *Xiclohexan:* Là một vòng bền. Cấu dạng bền nhất và quan trọng nhất của xiclohexan là dạng ghế. Ở dạng ghế, sáu nguyên tử C được phân bố như sau: Bốn nguyên tử C_2, C_3, C_5, C_6 tạo thành một mặt phẳng, nguyên tử C_1 nằm bên trên còn nguyên tử C_4 nằm bên dưới mặt phẳng đó; 3 nguyên tử C_1, C_3, C_5 nằm trên cùng một mặt phẳng và tạo thành một tam giác đều; 3 nguyên tử C_2, C_4, C_6 tạo thành một tam giác đều ở một mặt phẳng khác; hai mặt phẳng đó song song với nhau và cách nhau $0{,}5A^0$.



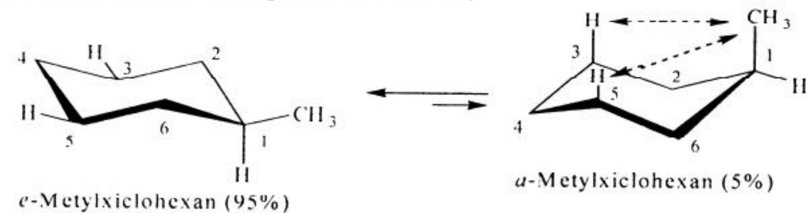
Để đảm bảo góc lai hóa tứ diện ($109{,}5^0$), hai liên kết C-H ở mỗi nguyên tử C sắp xếp như nhau: Một liên kết C-H song song với trục thẳng đứng, đó là trục đi qua tâm của tam giác $C_1C_3C_5$ và vuông góc với nó (trục đối xứng bậc ba của phân tử). Liên kết C-H đó gọi là liên kết trục, kí hiệu là a (*axial, hình a*). Còn liên kết C-H thứ hai thì hướng ra phía ngoài vòng, gọi là liên kết biên, kí hiệu là e (*equatorial, hình b*). Tất cả có 6 liên kết a: 3 hướng lên trên, 3 hướng xuống dưới (hình a) và 6 liên kết biên e: 3 vểnh lên trên, 3 vểnh xuống dưới (hình b). Dạng ghế của xiclohexan được biểu diễn đầy đủ như hình c.



Ngay ở nhiệt độ thường, các cấu dạng của xiclohexan luôn chuyển đổi cho nhau. Chẳng hạn, hai dạng ghế ở hình sau chuyển đổi cho nhau, khi đó 6 liên kết trục chuyển thành 6 liên kết biên và ngược lại.



Đối với các dẫn xuất thế của xiclohexan, cấu dạng mà các nhóm thế lớn ở liên kết e thường bền hơn so với khi chúng ở liên kết a. Khi có nhiều nhóm thế thì tùy theo vị trí tương đối giữa chúng và tùy theo chúng ở liên kết a hay e sẽ tạo ra các đồng phân quang học khác nhau. Chẳng hạn, dẫn xuất $C_6H_{11}CH_3$ có hai dạng a và e tồn tại ở trạng thái cân bằng không thể tách rời. Dạng e bền hơn dạng a vì có sự đẩy nhau giữa CH_3 và H_3, H_5.

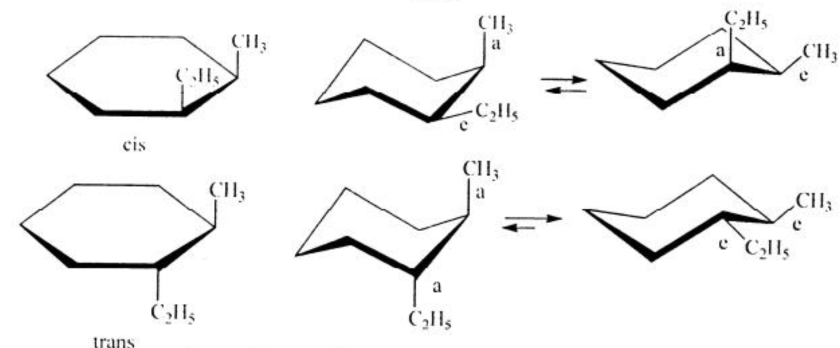


e-Metylxiclohexan (95%)

a-Metylxiclohexan (5%)

Ví dụ: Hãy chỉ rõ cấu dạng bền của 1- etyl-2-metylxiclohexan.

Giải



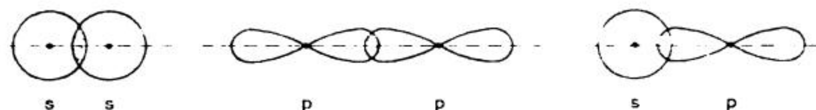
II. QUAN HỆ GIỮA CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT HỢP CHẤT HỮU CƠ

1. Các kiểu liên kết trong hóa học hữu cơ

a) Liên kết cộng hóa trị

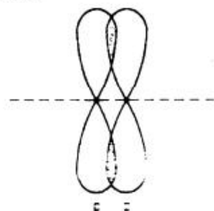
Liên kết cộng hóa trị là liên kết được hình thành do sự xen phủ cực đại các obitan nguyên tử (AO) tạo nên obitan phân tử (MO) chung cho cả hai nguyên tử tham gia tạo liên kết. Loại liên kết này rất quan trọng và phổ biến nhất trong hợp chất hữu cơ.

• *Liên kết sigma (σ):* Liên kết σ được hình thành do sự xen phủ "đầu với đầu" của 2 AO tạo nên MO có trục đối xứng trùng với trục nối hai hạt nhân nguyên tử.



Liên kết σ tương đối bền. Hai nguyên tử nối với nhau chỉ bằng liên kết σ thôi thì có khả năng quay quanh trục liên kết mà không làm mất sự xen phủ. Do đó xuất hiện các đồng phân cấu dạng của hợp chất hữu cơ.

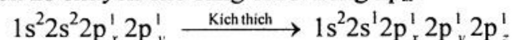
• *Liên kết pi (π):* Liên kết π được hình thành do sự xen phủ "bên với bên" của 2 AOp cạnh nhau và có trục song song với nhau tạo nên MO_π nằm ở hai bên trục nối hai hạt nhân nguyên tử.



So với liên kết σ thì liên kết π kém bền hơn. Hai nguyên tử nối đôi nối với nhau bằng một liên kết π và một liên kết σ sẽ không thể quay tự do quanh trục nối hai hạt nhân được vì như thế sẽ vi phạm sự xen phủ cực đại của hai AO do đó xuất hiện đồng phân hình học ở các hợp chất có nối đôi.

b) Sự lai hóa obitan

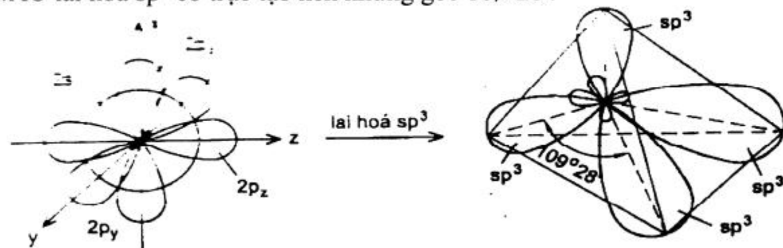
Để giải thích hóa trị 4 của cacbon, người ta cho rằng ở trạng thái "kích thích" một electron 2s chuyển chỗ sang 1AO trống $2p_Z$:



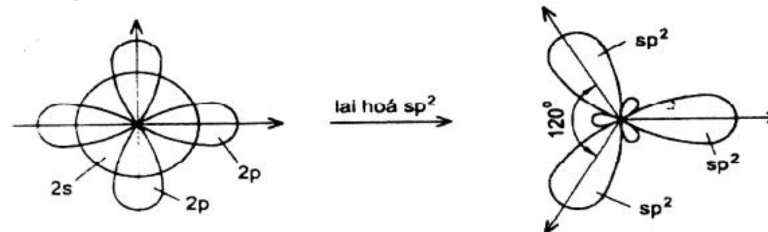
$$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 \xrightarrow{\text{Kích thích}} 1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$$

khi đó xảy ra sự tổ hợp AO_{2S} với một số AO_{2P} tạo ra các AO lai hóa có năng lượng được xem là tương đương nhau. Sự tổ hợp nhu vậy gọi là sự lai hóa AO. Có 3 kiểu lai hóa:

• *Lai hóa sp^3 (lai hóa tứ diện):* Một AO_S và $3AO_P$ tổ hợp với nhau tạo thành 4AO lai hóa sp^3 có trục tạo nên những góc $109^0 28'$:



• *Lai hóa sp^2 (lai hóa tam giác):* Một AO_S và $2AO_P$ tổ hợp với nhau tạo thành 3AO lai hóa sp^2 có trục nằm trên mặt phẳng hình thành những góc 120^0.



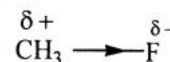
• *Lai hóa sp (lai hóa thẳng):* Một AO_S và một AO_P tổ hợp với nhau tạo thành 2AO lai hóa sp có trục nằm trên đường thẳng.



2. Sự phân cực liên kết - Momen lưỡng cực

a) Sự phân cực liên kết σ

• Khi hai nguyên tử hoàn toàn đồng nhất liên kết σ với nhau, liên kết đó không phân cực (chẳng hạn CH_3 - CH_3, H - H, Cl - Cl, ...). Ngược lại nếu hai nguyên tử không đồng nhất và có độ âm điện khác nhau thì liên kết sẽ phân cực về phía độ âm điện lớn hơn, làm xuất hiện lưỡng cực một đầu âm (δ-) và một đầu dương (δ+). Ví dụ:



$$\overset{\delta+}{CH_3} \longrightarrow \overset{\delta-}{F}$$

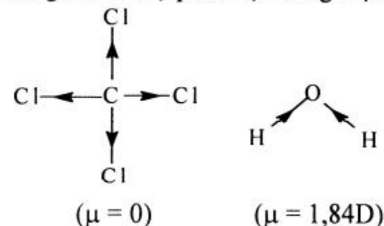
• Mức độ phân cực của phân tử được đánh giá bằng momen lưỡng cực μ với công thức:

$$\mu = \delta . d$$

Trong đó: δ là điện tích dương hay âm (coulomb); d khoảng cách trọng tâm giữa 2 điện tích dương và âm (met)

Đơn vị SI của μ là coulomb.met nhưng thường được chuyển thành Debye (D): $1D = 3,336.10^{-3}$ (C.m)

• Momen lưỡng cực là đại lượng vectơ có chiều từ điện tích dương đến điện tích âm, μ càng lớn thì sự phân cực càng mạnh. Ví dụ:



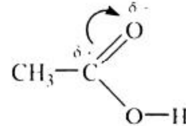
(μ = 0) (μ = 1,84D)

• Để mô tả sự phân cực liên kết σ người ta thay nét gạch liền bằng nét gạch dạng mũi tên (→)

b) Sự phân cực liên kết π

• Liên kết π giữa hai nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử đồng nhất, ví dụ $CH_2 = CH_2$ thường không phân cực. Ngược lại liên kết π giữa hai nguyên tử không đồng nhất có độ âm điện khác nhau lại luôn phân cực về phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn.

• Ta biểu diễn sự phân cực liên kết π bằng mũi tên cong. Ví dụ:



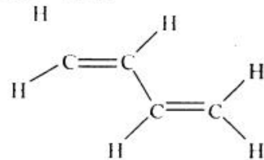
• Liên kết π thường dễ phân cực hơn liên kết σ. Sự phân cực của liên kết π cũng được đánh giá định lượng bằng momem lưỡng cực. Ví dụ:



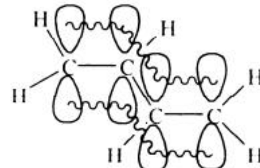
3. Sự liên hợp

a) Sự liên hợp π, π

• Khi trong phân tử có hai (hoặc nhiều) liên kết π ở cách nhau bằng một liên kết σ (hệ liên hợp), các AO_P sẽ xen phủ nhau không những tạo thành những MO_π riêng lẻ mà còn tạo thành MO_π chung giải tỏa cho toàn bộ phân tử. Ví dụ: Buta- 1,3 - đien.

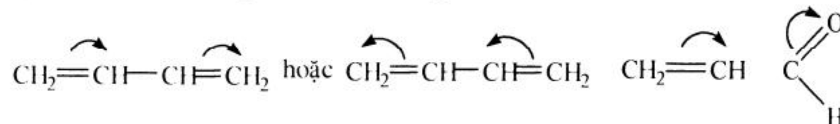


Hệ liên kết π tập trung



Hệ liên kết π giải tỏa

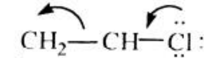
• Hệ liên kết π giải tỏa như trên được gọi là hệ liên hợp π, π. Để mô tả sự liên hợp π, π ta có thể dùng các mũi tên cong.



b) Sự liên hợp n, π

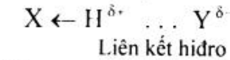
• Khi một nguyên tử mang cặp electron chưa liên kết (electron n) nối với một nguyên tử chứa liên kết π ta cũng thấy hiện tượng liên hợp tương tự như trên và được gọi là sự liên hợp n, π.

• Sự liên hợp n, π làm chuyển dịch electron từ cặp electron n theo chiều mũi tên cong. Ví dụ:



4. Một số liên kết yếu và tương tác yếu

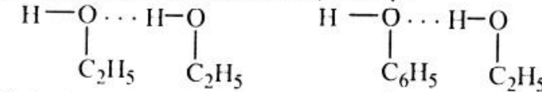
a) Liên kết hiđro: Liên kết hiđro (biểu thị bằng 3 dấu chấm thẳng hàng) được hình thành giữa nhóm $X^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$ phân cực và nguyên tử $Y^{\delta-}$ chứa cặp electron tự do nhờ tương tác tĩnh điện yếu. Sơ đồ:



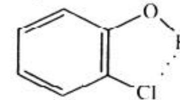
Ở đây X cũng như Y là những nguyên tử có độ âm điện lớn, thường là O, N, F, ... Liên kết cộng hóa trị X – H càng phân cực và khả năng nhường cặp electron tự do của Y càng lớn thì liên kết hiđro càng bền vững.

Có hai loại liên kết hiđro thường gặp:

• *Liên kết hiđro liên phân tử:* Đó là trường hợp X - H và Y thuộc về phân tử riêng rẽ (có thể giống hoặc khác nhau). Ví dụ:



• *Liên kết hiđro nội phân tử:* Đó là liên kết giữa X – H và Y của cùng một phân tử. Ví dụ:



Chú ý: Liên kết hiđro tuy là liên kết yếu, nhưng lại gây ảnh hưởng lớn tới nhiều tính chất vật lí (t^o_s, độ tan trong nước, ...) và cả tính chất hóa học (tính axit của nhiều hợp chất hữu cơ).

b) Lực hút giữa các phân tử (Lực Van der Waals)

• *Lực định hướng* là lực tương tác phát sinh giữa các phân tử phân cực. Những phân tử này được sắp xếp có trật tự cực đối cực (đầu dương đối diện với đầu âm) sao cho có lợi nhất về mặt năng lượng. Ví dụ:



• *Lực cảm ứng* là lực tương tác phát sinh giữa các phân tử phân cực và không phân cực nhờ tạo ra lưỡng cực cảm ứng do hiện tượng phân cực cảm ứng gây nên.

• *Lực phân tán London,* một trong các dạng tương tác yếu của lực hút Van der Waals, xuất hiện giữa các phân tử không phân cực hoặc phân cực. Trong phân tử dù là phân tử phân cực hay không, các electron chuyển động không ngừng xung quanh hạt nhân, còn hạt nhân thì thường xuyên dao động xung quanh vị trí cân bằng. Vì vậy sự phân bố điện tích dương và âm trong phân tử nhất thời

lệch ra khỏi vị trí cân bằng, đủ để xuất hiện các lưỡng cực tạm thời khác. Kết quả trên bề mặt phân tử luôn có các lưỡng cực tạm thời giúp chúng hút nhau. Lực hút này phụ thuộc vào bề mặt tiếp xúc giữa hai phân tử, nên có thể coi như tỉ lệ với diện tích bề mặt của phân tử: *diện tích bề mặt của phân tử càng lớn thì lực hút Van der Waals càng mạnh.*

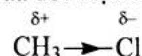
Lực hút Van der Waals cũng thuộc loại lực tương tác yếu (khoảng 10 ÷ 40 $kJ.mol^{-1}$) và gây ảnh hưởng đến nhiệt độ sôi và tính tan trong nước tương tự như liên kết hiđro.

5. Hiệu ứng cấu trúc

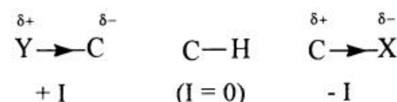
a) Hiệu ứng cảm ứng (I)

• *Khái niệm:* Là sự phân cực của liên kết σ gây nên do sự chênh lệch về độ âm điện của hai nguyên tử hay nhóm nguyên tử tạo thành liên kết.

Hiệu ứng cảm ứng (I) được biểu diễn bằng mũi tên (➝) hướng theo chiều di chuyển của đôi điện tử dùng chung. Ví dụ:

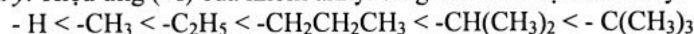


Nếu lấy liên kết đơn C –H làm chuẩn (I = 0) thì ta có:



Y là nhóm đẩy electron gây nên hiệu ứng cảm ứng dương (+I) như các nhóm mang điện tích âm: $-S^-$, $-O^-$, các gốc ankyl C_nH_{2n+1}-, ...

Chú ý: Hiệu ứng (+I) của nhóm ankyl tăng dần theo bậc của ankyl



$-H < -CH_3 < -C_2H_5 < -CH_2CH_2CH_3 < -CH(CH_3)_2 < -C(CH_3)_3$

X là nhóm hút electron gây nên hiệu ứng cảm ứng âm (-I) như các nhóm mang điện dương: $-^+NR_3$; các nguyên tử có độ âm điện lớn như -F; -Cl, -OR, -SR, -NR_2, ...; các gốc hiđrocacbon không no: CH_2=CH-, C_6H_5-, -NO_2, -CN ...

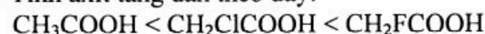
Nguyên tử H coi như không có sự hút hay đẩy electron.

• *Tính chất:* Giảm sút nhanh khi kéo dài mạch cacbon.

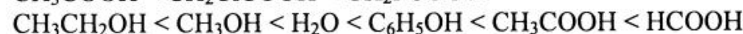
• *Ứng dụng:*

Dùng để giải thích và so sánh tính axit hay tính bazơ của các chất hữu cơ hoặc dùng giải thích cơ chế phản ứng ...

Ví dụ 1: Tính axit tăng dần theo dãy:

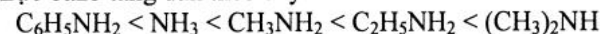


$CH_3COOH < CH_2ClCOOH < CH_2FCOOH$



$CH_3CH_2OH < CH_3OH < H_2O < C_6H_5OH < CH_3COOH < HCOOH$

Ví dụ 2: Lực bazơ tăng dần theo dãy:



$C_6H_5NH_2 < NH_3 < CH_3NH_2 < C_2H_5NH_2 < (CH_3)_2NH$

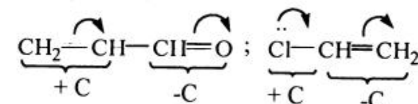
b) Hiệu ứng liên hợp (C)

• *Khái niệm:* Là hiệu ứng truyền electron trên hệ liên hợp, gây nên sự phân cực electron π liên hợp đó.

- Hiệu ứng liên hợp C được biểu diễn bằng mũi tên cong, hướng theo chiều di chuyển của electron.

+ Nhóm hút electron π hoặc n (electron tự do) gây ra hiệu ứng liên hợp âm (kí hiệu - C)

+ Nhóm đẩy electron π hoặc n (electron tự do) gây ra hiệu ứng liên hợp dương (kí hiệu + C). Ví dụ:



• *Đặc điểm*

- Chỉ xuất hiện khi trong phân tử có sự hiển diện của liên kết bội.
- Gây ảnh hưởng trực tiếp đến những nguyên tử cacbon mang liên kết bội và hiệu ứng lan truyền khắp hệ liên hợp, không giảm theo khoảng cách.

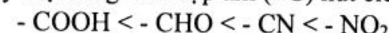
• *Các nhóm gây hiệu ứng liên hợp thường gặp*

- Nhóm gây hiệu ứng liên hợp dương (+C) đẩy electron:



$-I < -Br < -Cl < -Br < -F < -OH < -NH_2$

- Nhóm gây hiệu ứng liên hợp âm (- C) hút electron:



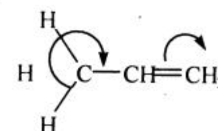
$-COOH < -CHO < -CN < -NO_2$

• *Ứng dụng:*

- So sánh, giải thích tính axit, bazơ.
- Giải thích cơ chế phản ứng cộng theo quy tắc Maccopnhicop.
- Định hướng phản ứng thế trên nhân benzen.

c) Hiệu ứng siêu liên hợp (hiệu ứng liên hợp σ, π) (H)

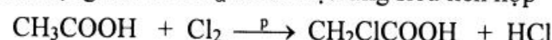
• *Khái niệm:* Sự liên hợp σ, π là kết quả của tương tác giữa electron σ của liên kết C - H thường thuộc nhóm ankyl với elctron π ở cách liên kết C - H một liên kết đơn. Ví dụ:



Ta nói rằng nhóm -CH_3 đã gây hiệu ứng siêu liên hợp đẩy electron (kí hiệu +H).

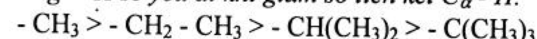
Hiệu ứng siêu liên hợp H làm cho nguyên tử H trong liên kết C_α- H trở nên linh động hơn trong ankan tương ứng. Ví dụ:

Sự linh động của H ở C_α là do hiệu ứng siêu liên hợp



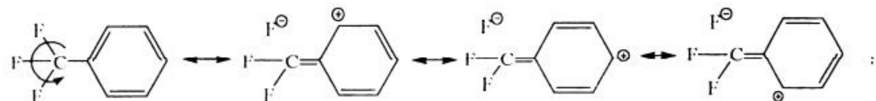
$CH_3COOH + Cl_2 \xrightarrow{P} CH_2ClCOOH + HCl$

• *Hiệu ứng + H sẽ yếu đi khi giảm số liên kết C_α - H:*



$-CH_3 > -CH_2-CH_3 > -CH(CH_3)_2 > -C(CH_3)_3$

Ngược lại với liên kết C–H, các liên kết C–F khi ở vị trí liên hợp thì gây ra hiệu ứng siêu liên hợp âm (kí hiệu -H). Ví dụ nhóm CF_3– làm cho mật độ electron ở các vị trí o, p của nhân benzen nghèo hơn so với vị trí meta.

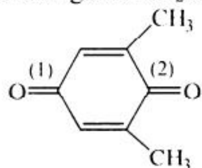


- *Ứng dụng*
- So sánh, giải thích tính axit, bazơ.
- Giải thích cơ chế phản ứng cộng theo quy tắc Maccopnhicop.
- Định hướng phản ứng thế trên nhân benzen.
- Giải thích sự linh động của H ở C_α

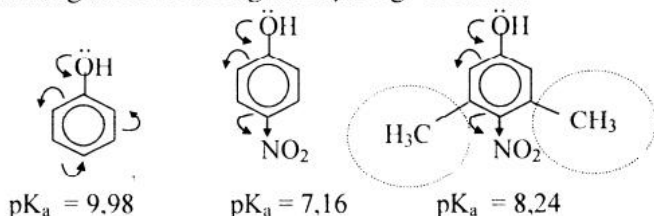
d) Hiệu ứng không gian

Đó là hiệu ứng của các nhóm có kích thước lớn ($-CH_3$, $-C_2H_5$,...) làm cản trở một vị trí hay một nhóm chức nào đó tương tác với tác nhân phản ứng (gọi là hiệu ứng không gian loại I) hoặc làm giảm hiệu ứng liên hợp của nhóm thế khác (gọi là hiệu ứng không gian loại II). Ví dụ:

• *Hiệu ứng không gian loại I*: Trong phân tử 2,6-đimetyl quinon có hai nhóm cacbonyl, song chỉ riêng nhóm >C=O (1) tham gia phản ứng với NH_2OH, còn nhóm >C=O (2) không phản ứng được, vì 2 nhóm $-CH_3$ ở bên cạnh đã gây hiệu ứng không gian loại I, không cho NH_2OH đến gần:



• *Hiệu ứng không gian loại II:* Phenol là một axit yếu nếu đưa nhóm $-NO_2$ vào vị trí para sẽ làm tăng tính axit vì nhóm này có hiệu ứng - C và - I. Tuy nhiên nếu ở vị trí ortho đối với $-NO_2$ có những nhóm $-CH_3$ thì tính axit chỉ tăng ít, vì hai nhóm đó đã gây hiệu ứng không gian loại II, làm giảm sự liên hợp giữa $-NO_2$ và vòng benzen, do đó giảm hiệu ứng - C của nó.



III. ĐỒNG ĐẲNG

• Đồng đẳng là những hợp chất có thành phần phân tử hơn kém nhau một hay nhiều nhóm CH_2 nhưng có tính chất hoá học tương tự nhau. Ví dụ:

Dãy đồng đẳng ankan: CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}, …, C_nH_{2n+2}

• Giải thích: Mặc dù các chất trong cùng dãy đồng đẳng có công thức phân tử khác nhau những nhóm CH_2 nhưng do có cấu tạo hóa học tương tự nhau nên có tính chất hoá học tương tự nhau.

• Khối lượng mol các chất trong cùng dãy đồng đẳng lập thành cấp số cộng công sai d = 14.

IV. XÁC ĐỊNH CÔNG THỨC PHÂN TỬ DỰA VÀO PHẦN TRĂM KHỐI LƯỢNG CÁC NGUYÊN TỐ VÀ VÀO PHẢN ỨNG CHÁY

Dựa vào khối lượng CO_2, H_2O, N_2 (hay NH_3) sinh ra khi phân tích chất hữu cơ để định CTPT $C_xH_yO_zN_t$ bằng các cách:

• *Cách 1:* Tính trực tiếp

$$m_C = 12n_{CO_2};\ m_H = 2n_{H_2O};\ m_N = 2n_{N_2};\ m_O = m_X - (m_C + m_H + m_N)$$

Áp dụng công thức:

$$\frac{12x}{m_C} = \frac{y}{m_H} = \frac{16z}{m_O} = \frac{14t}{m_N} = \frac{M_X}{m_X} \text{ hay } \frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{14t}{\%N} = \frac{M_X}{100}$$

$$\text{Suy ra: } \begin{cases} x = \dfrac{M_X.m_C}{12m_X} = \dfrac{M_X.\%C}{12.100\%} \\ y = \dfrac{M_X.m_H}{m_X} = \dfrac{M_X.\%H}{100\%} \Rightarrow z = \dfrac{1}{16}[M_X - (12x + y + 16z)] \\ t = \dfrac{M_X.m_N}{m_X} = \dfrac{M_X.\%N}{100\%} \end{cases}$$

• *Cách 2:* Tính gián tiếp

Sử dụng công thức

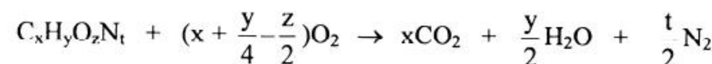
$$x : y : z : t = \frac{m_C}{12} : \frac{m_H}{1} : \frac{m_O}{16} : \frac{m_N}{14} = \frac{\%C}{12} : \frac{\%H}{1} : \frac{\%O}{16} : \frac{\%N}{14}$$

$$= n_{CO_2} : 2n_{H_2O} : n_O : 2n_{N_2} = \alpha : \beta : \gamma : \delta \quad (\alpha, \beta, \gamma, \delta \in N)$$

$\Rightarrow$ Công thức thực nghiệm (CTTN) của X: $(C_\alpha H_\beta O_\gamma N_\delta)_n$

$$\Rightarrow n = \frac{M_X}{12\alpha + \beta + 16\gamma + 14\delta} \Rightarrow \text{CTPT của X}$$

• *Cách 3:* Dựa vào phản ứng cháy



$$C_xH_yO_zN_t + \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right)O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O + \frac{t}{2}N_2$$

$$a \rightarrow \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right)a \rightarrow ax \rightarrow \frac{y}{2}a \rightarrow \frac{t}{2}a$$

$$\text{Suy ra: } x = \frac{1}{a}n_{CO_2};\ y = \frac{2n_{H_2O}}{a};\ t = \frac{2}{a}n_{N_2}$$

$$\Rightarrow z = \frac{1}{16}[M_X - (12x + y + 16z)]$$

Chú ý:

- Trường hợp X có CTTQ là C_xH_y ; $C_xH_yO_z$ hoặc $C_xH_yN_t$ thì ta vẫn xác định CTPT dựa vào 3 cách trên nhưng trong biểu thức trên ta bỏ z, t hoặc cả hai.
- Trường hợp X có chứa Na $\Rightarrow$ CTTQ: $C_xH_yO_zNa_t$ thì tương tự như trên ta cũng có các biểu thức:

Cách 1: Tính trực tiếp

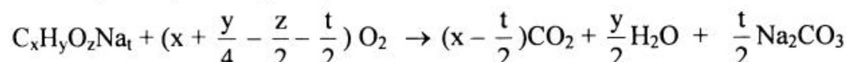
$$\frac{12x}{m_C} = \frac{y}{m_H} = \frac{16z}{m_O} = \frac{23t}{m_{Na}} = \frac{M_X}{m_X} \text{ hay } \frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{23t}{\%Na} = \frac{M_X}{100}$$

Cách 2: Tính gián tiếp

$$x:y:z:t = \frac{m_C}{12} : \frac{m_H}{1} : \frac{m_O}{16} : \frac{m_{Na}}{23} = \frac{\%C}{12} : \frac{\%H}{1} : \frac{\%O}{16} : \frac{\%Na}{23}$$

$$= \alpha : \beta : \gamma : \delta \quad (\alpha, \beta, \gamma, \delta \in N)$$

Cách 3: Dựa vào phản ứng cháy



$$C_xH_yO_zNa_t + (x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2} - \frac{t}{2})O_2 \rightarrow (x - \frac{t}{2})CO_2 + \frac{y}{2}H_2O + \frac{t}{2}Na_2CO_3$$

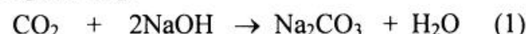
- Nếu đề toán cho oxi hóa hoàn toàn chất hữu cơ tức là đốt cháy hoàn toàn chất hữu cơ.
- Nếu đốt cháy bởi CuO thì khối lượng của bình đựng CuO giảm đi là khối lượng của oxi tham gia phản ứng, lúc đó để tìm khối lượng của chất hữu cơ đem đốt cần lưu ý định luật bảo toàn khối lượng:

$$m_X + m_{\text{bình giảm}} = m_{CO_2} + m_{H_2O}$$

- Sản phẩm cháy thường được hấp thụ bởi bình đựng H_2SO_4 đặc (hay P_2O_5) và bình đựng dung dịch kiềm. Lưu ý rằng N_2 và O_2 dư không bị hấp thụ.
- Những chất hấp thụ nước: $CaCl_2$ (khan), H_2SO_4 đặc, P_2O_5, CaO và dung dịch bazơ kiềm (NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, ...). Khối lượng của bình tăng lên là khối lượng H_2O hấp thụ.
- Những chất hấp thụ CO_2: dung dịch kiềm (NaOH, KOH, ..) và kiềm thổ ($Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$). Khối lượng của bình tăng lên là khối lượng của CO_2 hấp thụ. Tùy theo tỉ lệ mol giữa bazơ và CO_2 mà muối tạo thành là muối gì.

- Trường hợp CO_2 tác dụng kiềm (NaOH, KOH)

Có thể xảy ra 2 phản ứng:



$$CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \quad (1)$$



$$CO_2 + NaOH \rightarrow NaHCO_3 \quad (2)$$

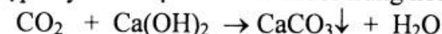
+ Nếu bài toán cho dung dịch NaOH dư hoặc tính được $n_{NaOH} \geq 2n_{CO_2}$ thì cả 2 trường hợp này muối tạo thành là muối trung hòa (chỉ xảy ra phản ứng (1)).

+ Nếu bài toán cho CO_2 dư hoặc tính được $n_{NaOH} \leq n_{CO_2}$ thì cả 2 trường hợp này muối tạo thành là muối axit (chỉ xảy ra phản ứng (2)).

+ Nếu tính được $1 < \frac{n_{NaOH}}{n_{CO_2}} < 2 \Rightarrow$ tạo ra 2 muối (xảy ra cả 2 phản ứng (1) và (2))

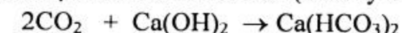
- Trường hợp CO_2 tác dụng với dung dịch kiềm thổ ($Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$)

+ Nếu bài toán cho dung dịch NaOH dư hoặc tính được $n_{Ca(OH)_2} \geq n_{CO_2}$ thì cả 2 trường hợp này muối tạo thành là muối trung hòa (chỉ xảy ra phản ứng (1)).



$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

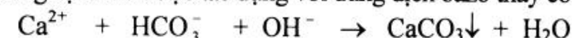
+ Nếu bài toán cho CO_2 dư hoặc tính được $n_{Ca(OH)_2} \leq \frac{1}{2}n_{CO_2}$ thì cả 2 trường hợp này muối tạo thành là muối axit (chỉ xảy ra phản ứng (2)).



$$2CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

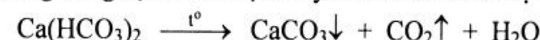
Cũng có thể nhận ra sự có mặt của muối axit trong dung dịch thu được thông qua hai dữ kiện sau:

- Cho dung dịch thu được tác dụng với dung dịch bazơ thấy có kết tủa xuất hiện



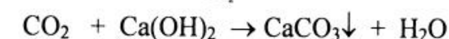
$$Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

- Đun nóng dung dịch thu được thấy có kết tủa xuất hiện và sủi bọt khí thoát ra

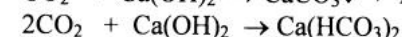


$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t^o} CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

+ Nếu tính được $\frac{1}{2} < \frac{n_{Ca(OH)_2}}{n_{CO_2}} < 1 \Rightarrow$ tạo ra 2 muối



$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$



$$2CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

Trường hợp này, nếu lọc tách kết tủa, cho nước lọc tác dụng với dung dịch OH^- thì lại có kết tủa xuất hiện tủa.



$$Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

- Cần phân biệt khối lượng bình tăng và khối lượng dung dịch tăng

$$m_{\text{bình tăng}} = (m_{CO_2} + m_{H_2O})_{\text{hấp thụ}}$$

$$m_{\text{dung dịch tăng}} = (m_{CO_2} + m_{H_2O})_{\text{hấp thụ}} - m_{\text{kết tủa}} \text{ (nếu có)}$$

- $m_{\text{dung dịch giảm}} = m_{\text{kết tủa}} - (m_{CO_2} + m_{H_2O})_{\text{hấp thụ}}$

- Nếu đốt cháy chất hữu cơ cho Na_2CO_3, CO_2 và H_2O thì thành phần nguyên tố là C, H, O, Na và

$$m_C = m_C(CO_2) + m_C(Na_2CO_3)$$

Ví dụ 1: Hỗn hợp A gồm hiđro và anken C_nH_{2n} ($2 \leq n$) ở $81,9^0C$; 1 atm với tỉ lệ mol 1 : 1. Đun nóng hỗn hợp A với Ni (xúc tác) thu được hỗn hợp khí B có tỉ khối so với H_2 bằng 17,6.

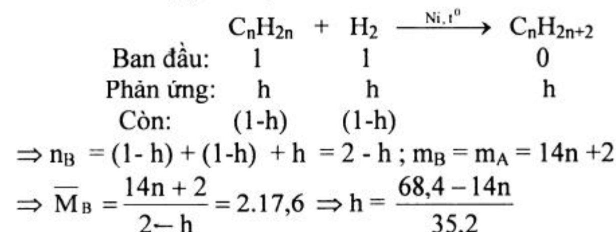
a) Lập biểu thức tính hiệu suất phản ứng hiđro hoá theo n.

b) Tìm công thức phân tử của anken và tính giá trị cụ thể về hiệu suất.

c) Đốt cháy hoàn toàn V lít hỗn hợp khí B ở $81,9^0C$; 1 atm và cho toàn bộ sản phẩm cháy vào bình bình đựng 150 gam dung dịch H_2SO_4 98%, thấy nồng độ axit bị pha loãng thành 72,06%. Tính V (Giả sử chỉ có nước bị hấp thụ).

Giải

a) Giả sử ban đầu $n_{C_nH_{2n}} = n_{H_2} = 1(mol)$. Ta có:



	C_nH_{2n}	+ H_2 $\xrightarrow{Ni,t^0}$	C_nH_{2n+2}
Ban đầu:	1	1	0
Phản ứng:	h	h	h
Còn:	(1-h)	(1-h)	

$\Rightarrow n_B = (1-h) + (1-h) + h = 2 - h$; $m_B = m_A = 14n + 2$

$$\Rightarrow \overline{M}_B = \frac{14n+2}{2-h} = 2.17,6 \Rightarrow h = \frac{68,4-14n}{35,2}$$

b) Do $0 \le h \le 1 \Rightarrow 0 \le \dfrac{68,4-14n}{35,2} \le 1 \Rightarrow 2,37 \le n \le 4,8 \rightarrow n = 3, 4$

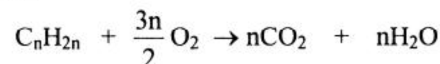
Công thức của anken có thể là: C_3H_6 ; C_4H_8

- $n = 3 \Rightarrow h = \dfrac{68,4-14.3}{35,2} = 0,75 (= 75\%)$
- $n = 4 \Rightarrow h = \dfrac{68,4-14.4}{35,2} = 0,352 (= 35,2\%)$

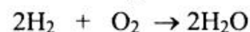
c) Gọi a là số mol H_2O bị hấp thụ. Ta có:

$$\frac{150.\frac{98}{100}.100}{150+18a} = 72,06 \Rightarrow a = 3(mol)$$

Đốt cháy hỗn hợp khí B cũng là đốt cháy hỗn hợp khí A vì hàm lượng C, H ở B và A là như nhau.



$$C_nH_{2n} + \frac{3n}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O$$



$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

Ta nhận thấy nếu đốt cháy hết 2 mol hỗn hợp A (ứng với $V_1 = \dfrac{2.0,082.(273+81,9)}{1} = 58,2036(lít)$) thì thu được (n + 1) mol H_2O. Vậy nếu thu được 3 mol H_2O thì thể tích hỗn hợp A cần dùng là

$$V_2 = \frac{3}{n+1}.V_1 = \frac{58,2036.3}{n+1}$$

Thể tích của hỗn hợp khí B tương ứng là

$$\frac{V}{V_2} = \frac{n_B}{n_A} = \frac{2-h}{2} \rightarrow V = \frac{2-h}{2}.\frac{58,2036.3}{n+1}$$

- $n = 3$ và $h = 0,75 \Rightarrow V = 27,28$ (lít)
- $n = 4$ và $h = 0,352 \Rightarrow V = 28,77$ (lít)

Ví dụ 2: Từ dầu mỏ, người ta tách được các hyđrocacbon A, B, C. Dưới tác dụng của ánh sáng, brom hóa A (1:1) ta thu được sản phẩm A_1. Phân tích định lượng A_1: 55,81%C ; 6,98%H; 37,21%Br. Bằng phương pháp vật lý cho biết A_1 gồm hai loại phân tử với số lượng tương đương nhưng có khối lượng hơn kém nhau 2 đvC. B, C có nhiều hơn A hai nguyên tử H.

a) Xác định công thức phân tử của A, B, C.

b) Cả A, B, C đều không làm mất màu dung dịch brom và chỉ chứa C bậc hai và ba. Tỉ lệ giữa số nguyên tử C_{III} : số nguyên tử C_{II} ở A là 2 : 3; còn ở B và C là 1 : 4. Cả ba đều chỉ chứa vòng 6 cạnh ở dạng ghế. Hãy xác định công thức cấu tạo và viết công thức lập thể của A, B, C.

c) So sánh nhiệt độ nóng chảy của A, B, C. Giải thích?

Giải

a) Đặt công thức tổng quát của A_1 là: $C_xH_yBr_z$

Ta có: $x : y : z = \dfrac{\%C}{12} : \dfrac{\%H}{1} : \dfrac{\%O}{16} = \dfrac{55,81}{12} : \dfrac{6,98}{1} : \dfrac{37,21}{80} = 10 : 15 : 1$

Công thức nguyên của A_1: $(C_{10}H_{15}Br)_n$

Ta biết trong tự nhiên Brom tồn tại dưới hai dạng đồng vị Br^{79} và Br^{81}. Mà khối lượng nguyên tử trung bình của Br là 80 $\Rightarrow Br^{79}$ và Br^{81} trong tự nhiên có số lượng tương đương nhau.

$\Rightarrow A_1$ chỉ có 1 nguyên tử Br hơn kém nhau 2 đvC là Br^{79} và Br^{81}

$\Rightarrow$ CTPT của A_1: $C_{10}H_{15}Br$

$\Rightarrow$ CTPT của A: $C_{10}H_{16}$

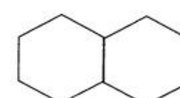
$\Rightarrow$ CTPT của B, C: $C_{10}H_{18}$

b) A, B, C không làm mất màu dung dịch brom $\Rightarrow$ Không chứa liên kết bội mà chứa vòng no. A có 4 C_{III}, 6 C_{II}; B và C có 2C_{III} và 8C_{II}.

$\Rightarrow$ Công thức cấu tạo của chúng:

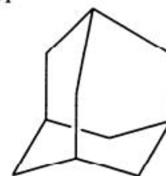


A



B,C

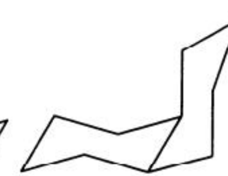
Công thức lập thể:



A



B



C

c) T_{nc}: A > B > C

Vì tính gọn gàng giảm theo chiều đó. A có cấu trúc đặc biệt gồm 4 mặt ghế xếp rất khít vào nhau (gần giống mạng tinh thể) nên rất gọn ⇒ T_{nc} cao đặc biệt.

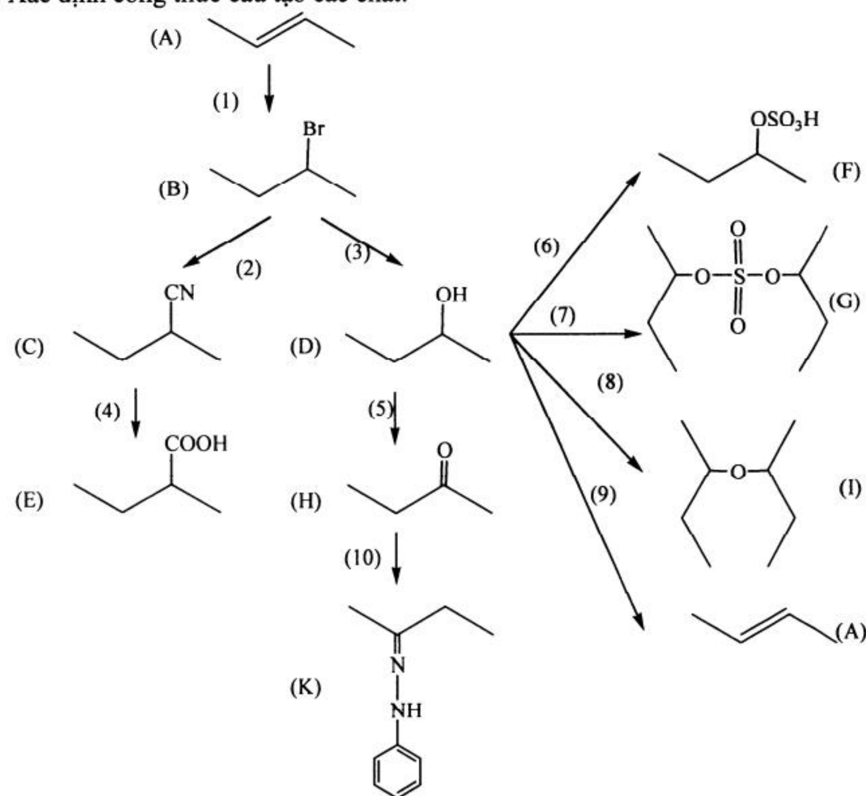
Ví dụ 3: Một hidrocacbon A đối xứng là chất khí ở điều kiện thường thu được từ cracking dầu mỏ chứa 85,7% cacbon về khối lượng (có thể bỏ qua đồng phân hình học của A). Nếu thêm HBr vào A thu được hợp chất B. Biết B phản ứng với KCN tạo thành C và phản ứng với KOH tạo thành D. Thủy phân C tạo thành E và oxi hóa D bởi H_2O_2 tạo thành H. Cho D phản ứng với H_2SO_4 đặc ở những điều kiện khác nhau tạo thành 4 sản phẩm khác nhau: một chất có trong số các chất ở trên và 3 chất còn lại là F, G, I. Biết H là một dung môi cho sơn và được dùng để loại parafin của dầu bôi trơn. H phản ứng với phenylhirazin tạo thành K.

a) Xác định công thức cấu tạo của tất cả các chất. Viết phương trình phản ứng.

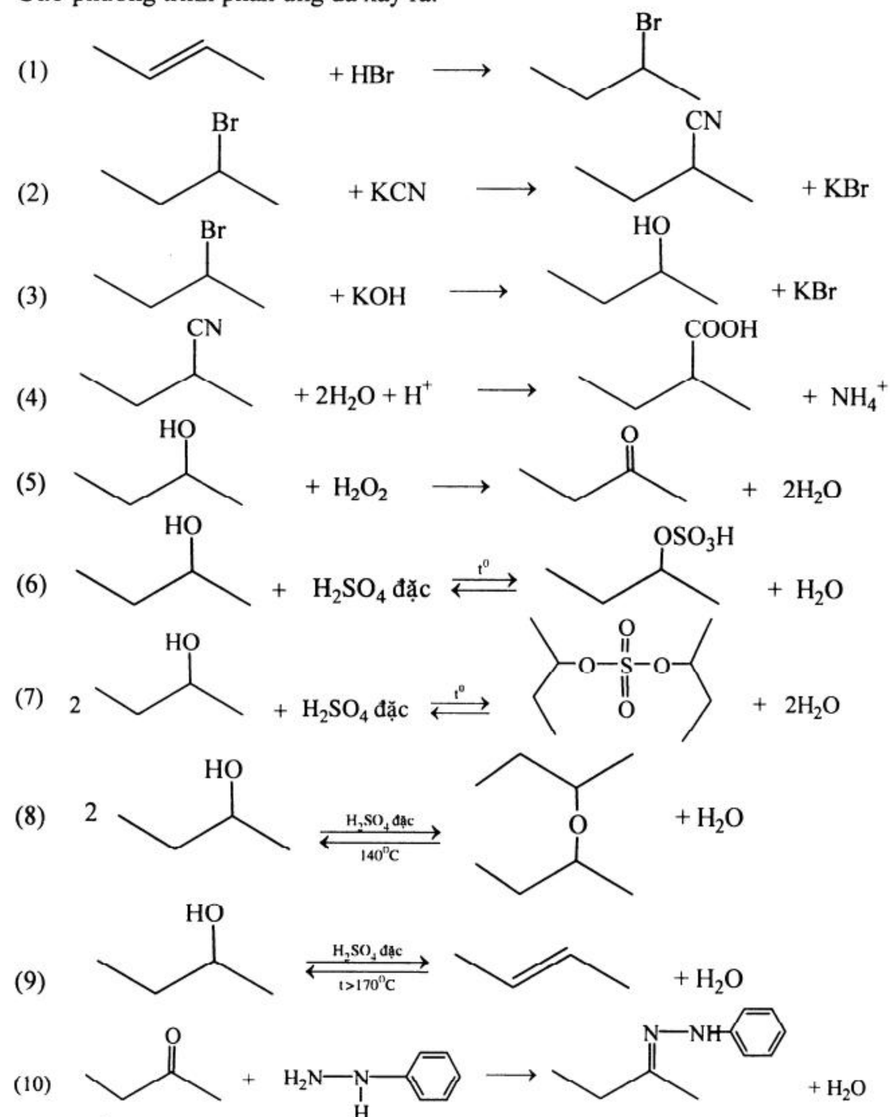
b) Viết các đồng phân quang học của C, xác định R, S.

Giải

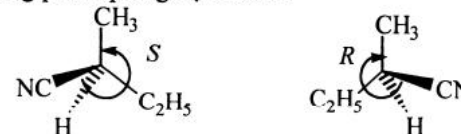
a) Xác định công thức cấu tạo các chất:



Các phương trình phản ứng đã xảy ra:

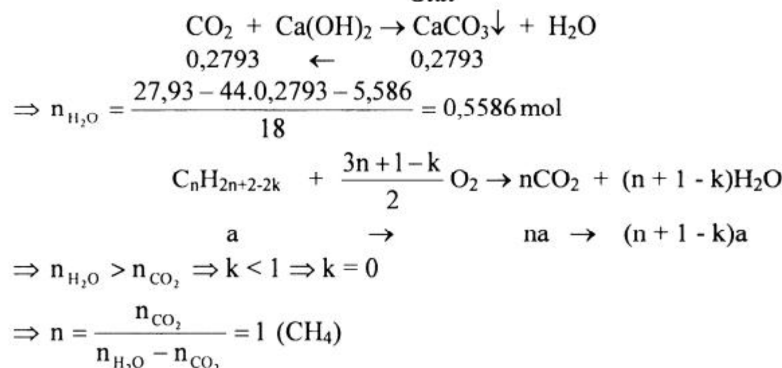


b) Các đồng phân quang học của C:



Ví dụ 4: Đốt cháy hoàn toàn một hiđrocacbon X, hấp thụ toàn bộ sản phẩm cháy bằng nước vôi trong dư. Sau phản ứng hoàn toàn thu được 27,93 gam kết tủa và thấy khối lượng dung dịch giảm 5,586 gam. Xác định công thức phân tử của X.

Giải



$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$
$$0,2793 \quad \leftarrow \quad 0,2793$$

$$\Rightarrow n_{H_2O} = \frac{27,93 - 44.0,2793 - 5,586}{18} = 0,5586\,mol$$

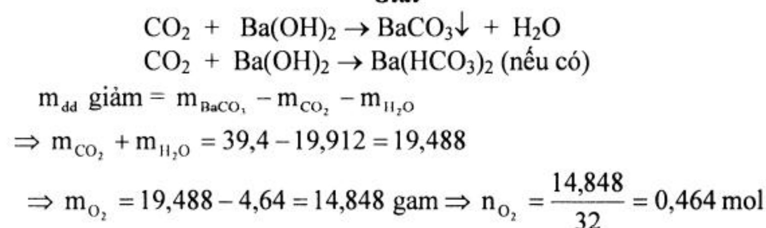
$$C_nH_{2n+2-2k} + \frac{3n+1-k}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1-k)H_2O$$
$$a \quad \rightarrow \quad na \rightarrow (n+1-k)a$$

$$\Rightarrow n_{H_2O} > n_{CO_2} \Rightarrow k < 1 \Rightarrow k = 0$$

$$\Rightarrow n = \frac{n_{CO_2}}{n_{H_2O} - n_{CO_2}} = 1\ (CH_4)$$

Ví dụ 5: Đốt cháy hoàn toàn 4,64 gam một hiđrocacbon X (chất khí ở điều kiện thường) rồi đem toàn bộ sản phẩm cháy hấp thụ hết vào bình đựng dung dịch $Ba(OH)_2$. Sau các phản ứng thu được 39,4 gam kết tủa và khối lượng phần dung dịch giảm bớt 19,912 gam. Xác định công thức phân tử của X.

Giải



$$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O$$
$$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(HCO_3)_2 \text{ (nếu có)}$$

$$m_{dd}\text{ giảm} = m_{BaCO_3} - m_{CO_2} - m_{H_2O}$$

$$\Rightarrow m_{CO_2} + m_{H_2O} = 39,4 - 19,912 = 19,488$$

$$\Rightarrow m_{O_2} = 19,488 - 4,64 = 14,848\text{ gam} \Rightarrow n_{O_2} = \frac{14,848}{32} = 0,464\text{ mol}$$

Gọi x, y là số mol CO_2 và H_2O. Ta có :

$$\begin{cases} 44x + 18y = 19,488 \\ x + 0,5y = 0,464 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,348 \\ y = 0,232 \end{cases}$$

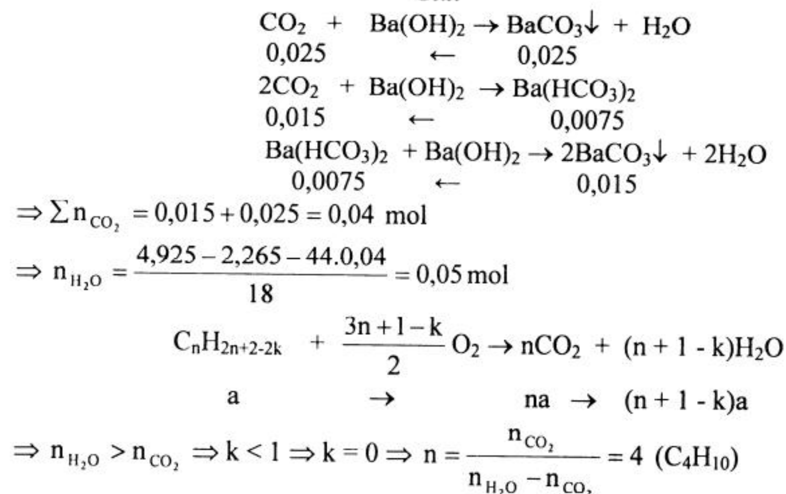
Đặt công thức tổng quát của X là C_nH_m, ta có:

$$\frac{n}{m} = \frac{n_{CO_2}}{2n_{H_2O}} = \frac{0,348}{2.0,232} = \frac{3}{4}$$

$\Rightarrow$ X là C_3H_4

Ví dụ 6: Đốt cháy hoàn toàn một hidrocacbon X, mạch hở rồi cho toàn bộ sản phẩm cháy hấp thụ hết vào bình đựng dung dịch $Ba(OH)_2$ dư, xuất hiện 4,925 gam kết tủa và thu được dung dịch Y có khối lượng giảm 2,265 gam. Cho $Ba(OH)_2$ tới dư vào Y lại thu được 2,955 gam kết tủa nữa. Xác định công thức phân tử và viết công thức cấu tạo có thể có của X.

Giải



$$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O$$
$$0,025 \quad \leftarrow \quad 0,025$$
$$2CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(HCO_3)_2$$
$$0,015 \quad \leftarrow \quad 0,0075$$
$$Ba(HCO_3)_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow 2BaCO_3\downarrow + 2H_2O$$
$$0,0075 \quad \leftarrow \quad 0,015$$

$$\Rightarrow \sum n_{CO_2} = 0,015 + 0,025 = 0,04\text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{H_2O} = \frac{4,925 - 2,265 - 44.0,04}{18} = 0,05\,mol$$

$$C_nH_{2n+2-2k} + \frac{3n+1-k}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1-k)H_2O$$
$$a \quad \rightarrow \quad na \rightarrow (n+1-k)a$$

$$\Rightarrow n_{H_2O} > n_{CO_2} \Rightarrow k < 1 \Rightarrow k = 0 \Rightarrow n = \frac{n_{CO_2}}{n_{H_2O} - n_{CO_2}} = 4\ (C_4H_{10})$$

Công thức cấu tạo: CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 ; CH_3-$CH(CH_3)$-CH_3

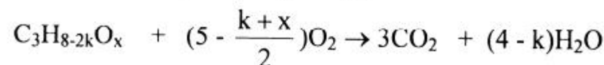
Ví dụ 7: Đốt cháy hoàn toàn 0,1 mol chất hữu cơ X (chứa C, H) cần dùng vừa đủ 10,08 lít O_2, sinh ra 6,72 lít CO_2 (các thể tích khí đều đo ở đktc).

a) Xác định công thức phân tử.

b) Viết công thức các đồng phân cấu tạo có thể có của X. Trong số các đồng phân cấu tạo của X thì đồng phân nào có đồng phân quang học?

Giải

a) $n_{O_2} = \frac{10,08}{22,4} = 0,45\,mol$; $n_{CO_2} = \frac{6,72}{22,4} = 0,3\,mol$



Đặt X: $C_nH_{2n+2-2k}O_x \Rightarrow n = \frac{n_{CO_2}}{x} = \frac{0,3}{0,1} = 3\ (C_3H_{8-2k}O_x)$

$$C_3H_{8-2k}O_x + (5 - \frac{k+x}{2})O_2 \rightarrow 3CO_2 + (4-k)H_2O$$
$$0,1 \quad \rightarrow \quad (5 - \frac{k+x}{2}).0,1$$

$$\Rightarrow n_{O_2} = (5 - \frac{k+x}{2}).0,1 = 0,45 \Rightarrow k + x = 1 \Rightarrow k = 0 \text{ và } x = 1\ (C_3H_8O)$$

b) Công thức cấu tạo các đồng phân của X:

CH_3-CH_2-CH_2OH: Propan-1-ol

CH_3-CH_2-O-CH_3 : Etylmetylete

CH_3-$CH(OH)$-CH_3: Propan-2-ol

Các đồng phân cấu tạo trên đều không có đồng phân quang học vì phân tử không chứa C*.

V. BIỆN LUẬN XÁC ĐỊNH CÔNG THỨC PHÂN TỬ KHI CHỈ BIẾT KHỐI LƯỢNG MOL PHÂN TỬ M_A

Phương pháp: Lập phương trình phân tử rồi biện luận. Khi biện luận thường dựa vào cơ sở.

• Trường hợp A là C_xH_y hoặc $C_xH_yO_z$

$12x + y = M_A$ hoặc $12x + y + 16z = M_A$

Điều kiện:

$$\begin{cases} x, y \text{ hoặc } x, y, z \text{ nguyên dương} \\ y (\text{chẵn}) \le 2x + 2 \end{cases}$$

Ví dụ 1: Xác định công thức phân tử và viết công thức cấu tạo các đồng phân (mạch hở) của hợp chất hữu cơ A, biết:

a) A là hiđrocacbon, có tỉ khối so với H_2 là 28.

b) A chứa C, H, O và có tỉ khối hơi so với H_2 là 30

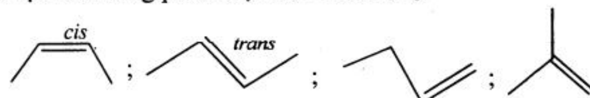
Giải

a) $M_A = 2.28 = 56$ gam/mol

$\Rightarrow 12x + y = 56 \ (1 \le x \le 4)$

$\Rightarrow y = 56 - 12x \le 2x + 2 \Rightarrow x \ge 3,85 \Rightarrow x = 4 \ (C_4H_8)$

Công thức cấu tạo các đồng phân mạch hở của C_4H_8:



b) $M_A = 30.2 = 60$ gam/mol.

Đặt CTTQ của X là $C_xH_yO_z$

$\Rightarrow 12x + y + 16z = 60 \ (1 \le z \le 2) \ (*)$

Điều kiện:

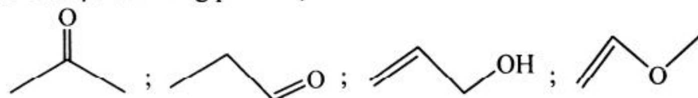
$$\begin{cases} x, y \text{ hoặc } x, y, z \text{ nguyên dương} \\ y (\text{chẵn}) \le 2x + 2 \end{cases}$$

• $z = 1 \Rightarrow 12x + y = 44 \ (1 \le x \le 3)$

$\Rightarrow y = 44 - 12x \le 2x + 2 \Rightarrow x \ge \frac{42}{14} = 3 \Rightarrow x = 3 \Rightarrow y = 6$

$\Rightarrow$ CTPT của A là C_3H_6O.

Công thức cấu tạo các đồng phân mạch hở:

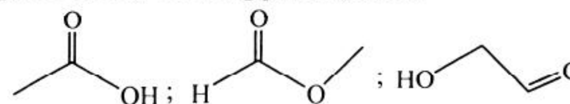


• $z = 2 \Rightarrow 12x + y = 28 \ (1 \le x \le 2)$

$\Rightarrow y = 28 - 12x \le 2x + 2 \Rightarrow x \ge \frac{26}{14} = 1,85 \Rightarrow x = 2 \Rightarrow y = 4$

$\Rightarrow$ CTPT của A là $C_2H_4O_2$.

Công thức cấu tạo các đồng phân mạch hở:



• Trường hợp A là $C_xH_yN_t$ hoặc $C_xH_yO_zN_t$

$12x + y + 14t = M_A$ hoặc $12x + y + 16z + 14t = M_A$

Điều kiện:

$$\begin{cases} x, y, t \text{ hoặc } x, y, z, t \text{ nguyên dương} \\ y, t \text{ cùng lẻ hoặc cùng chẵn} \\ y \le 2x + 2 + t \end{cases}$$

Ví dụ: Hợp chất hữu cơ A chứa C, H, N. Biết 14,75 gam hơi A chiếm thể tích đúng bằng tích của 8 gam O_2 ở cùng điều kiện nhiệt độ, áp suất. Xác định công thức phân tử của A.

Giải

$n_X = n_{O_2} = \frac{8}{32} = 0,25 \text{ mol} \Rightarrow M_A = \frac{14,75}{0,25} = 59$ gam/mol

Đặt CTTQ của A là $C_xH_yN_t \Rightarrow 12x + y + 14t = 59 \ (1 \le t \le 3)$

Điều kiện:

$$\begin{cases} x, y, t \text{ nguyên dương} \\ y, t \text{ cùng lẻ hoặc cùng chẵn} \\ y \le 2x + 2 + t \end{cases}$$

• $t = 1 \Rightarrow 12x + y = 45 \ (1 \le x \le 3) \Rightarrow y = 45 - 12x \le 2x + 3$

$\Rightarrow x \ge 3 \Rightarrow x = 3$ và $y = 9 \Rightarrow$ CTPT của A là C_3H_9N

• $t = 2 \Rightarrow 12x + y = 31 \ (1 \le x \le 2) \Rightarrow y = 31 - 12x \le 2x + 3 \Rightarrow x \ge 2$

$\Rightarrow x = 2$ và $y = 7$ (loại !) .

• $t = 3 \Rightarrow 12x + y = 17 \Rightarrow x = 1$ và $y = 5 \Rightarrow$ CTPT của A là CH_5N_3.

Trường hợp A là $C_xH_yX_v$ hoặc $C_xH_yO_zX_v$ (X: halogen)

$12x + y + M_Xv = M_A$ hoặc $12x + y + 16z + M_Xv = M_A$

Điều kiện: $\begin{cases} x, y, v \text{ hoặc } x, y, z, v \text{ nguyên dương} \\ y, v \text{ cùng lẻ hoặc cùng chẵn} \\ y \le 2x + 2 - v \end{cases}$

Ví dụ: Hợp chất hữu cơ X chứa C, H, Cl. Tỉ khối hơi của X so với H_2 là 56,5. Xác định công thức phân tử và viết công thức các đồng phân cấu tạo của X. Cho biết đồng phân cấu tạo nào của X có đồng phân quang học?

Giải

Đặt công thức tổng quát của X là $C_xH_yX_v$. Ta có:

$$12x + y + 35,5v = 113 \ (1 \le v \le 2)$$

Vì tổng 12x + y là một số nguyên ⇒ 35,5v là một số nguyên ⇒ v = 2

⇒ 12x + y = 42 ⇒ y = 42 - 12x (1 ≤ x ≤ 3)

Điều kiện: $\begin{cases} y \text{ chẵn vì v chẵn} \\ y \le 2x \end{cases} \Rightarrow 42 - 12x \le 2x \Rightarrow x \ge 3 \Rightarrow x = 3$ và $y = 6$ ($C_3H_6Cl_2$)

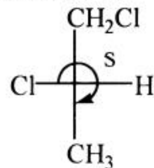
b) Công thức cấu tạo:

$CH_2Cl\text{-}CHCl\text{-}CH_3$: 1,2 - điclopropan

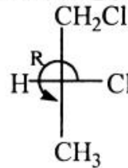
$CH_3\text{-}CCl_2\text{-}CH_3$: 2,2 - điclopropan

$CH_2Cl\text{-}CH_2\text{-}CH_2Cl$: 1,3 - điclopropan

Trong đó, chỉ có 1,2 - điclopropan là có đồng phân quang học.



(2S)-1,2-điclopropan



(2R)-1,2-điclopropan

VI. BIỆN LUẬN XÁC ĐỊNH CÔNG THỨC PHÂN TỬ CỦA HAI NHIỀU CHẤT HỮU CƠ TRONG CÙNG MỘT HỖN HỢP

1. Thiếu một phương trình

Giả sử có p ẩn (số nguyên tử C và số mol) mà chỉ có p – 1 phương trình (thiếu 1 phương trình) trong trường hợp này giữa 2 ẩn số (thường là giữa hai số nguyên tử cacbon n, m của A, B) liên hệ với nhau bằng biểu thức:

$$na + mb = n_{CO_2}$$

Trong đó: a, b, n_{CO_2} đã biết.

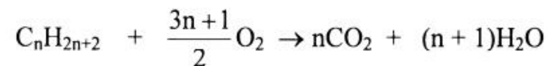
Ta chọn n hoặc m những giá trị nguyên dương 1, 2, 3, … rồi tính các giá trị tương ứng của ẩn còn lại. Chỉ giữ lại các cặp n, m sao cho cả hai đều nguyên dương.

Ví dụ 1: Đốt cháy hoàn toàn 0,03mol hỗn hợp M gồm hiđrocacbon X (C_nH_{2n+2}) và hiđrocacbon Y (C_mH_{2m}) cần dùng vừa đủ 2,8 lít O_2 (đktc), sinh ra 1,792 lít CO_2 (đktc).

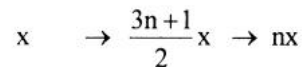
a) Xác định công thức phân tử của X, Y.

b) Trình bày phương pháp hóa học để phân biệt X và Y riêng biệt.

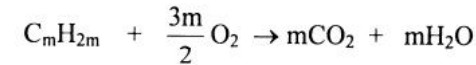
Giải



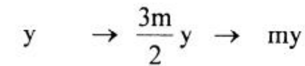
$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$$



$$x \rightarrow \frac{3n+1}{2}x \rightarrow nx$$



$$C_mH_{2m} + \frac{3m}{2}O_2 \rightarrow mCO_2 + mH_2O$$



$$y \rightarrow \frac{3m}{2}y \rightarrow my$$

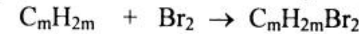
$\Rightarrow x = 2(n_{O_2} - 1,5n_{CO_2}) = 2(0,125 - 1,5.0,08) = 0,01$ mol

$\Rightarrow y = 0,03 - 0,01 = 0,02$ mol

$\Rightarrow n_{CO_2} = 0,01n + 0,02m = 0,08 \Rightarrow n + 2m = 8 \ (2 \le m \le 3)$

- m = 2 ⇒ n = 4 ⇒ X là C_4H_{10} và Y là C_2H_4
- m = 3 ⇒ n = 2 ⇒ X là C_2H_6 và Y là C_3H_6

b) Dùng dung dịch brom làm thuốc thử nhận ra Y vì làm mất màu dung dịch brom.

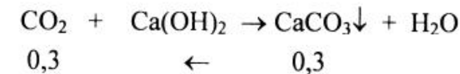


$$C_mH_{2m} + Br_2 \rightarrow C_mH_{2m}Br_2$$

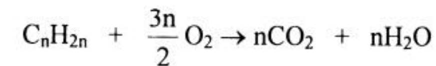
Chất còn lại là C_nH_{2n+2} không có hiện tượng gì.

Ví dụ 2: Đốt cháy hoàn toàn 0,15 mol lượng hỗn hợp M gồm C_nH_{2n} và C_mH_{2m-2} cần dùng vừa đủ 8,96 lít O_2 (đktc). Sản phẩm cháy cho hấp thụ hết vào bình đựng nước vôi trong dư, xuất hiện 30 gam kết tủa. Xác định công thức phân tử của hai hiđrocacbon.

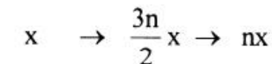
Giải



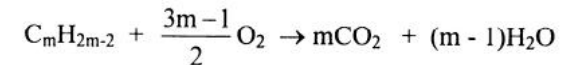
$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$
$$0,3 \quad \leftarrow \quad 0,3$$



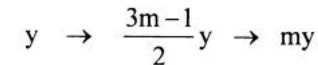
$$C_nH_{2n} + \frac{3n}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O$$



$$x \rightarrow \frac{3n}{2}x \rightarrow nx$$



$$C_mH_{2m-2} + \frac{3m-1}{2}O_2 \rightarrow mCO_2 + (m-1)H_2O$$



$$y \rightarrow \frac{3m-1}{2}y \rightarrow my$$

$\Rightarrow y = 2(1,5n_{CO_2} - n_{O_2}) = 2(1,5.0,3 - 0,4) = 0,1$ mol $\Rightarrow x = 0,15 - y = 0,05$ mol

$\Rightarrow 0,05n + 0,1m = 0,3 \Rightarrow n + 2m = 6 \ (m \ge 2; n \ge 2) \Rightarrow n = m = 2$

⇒ Công thức phân tử của hai hiđrocacbon là C_2H_4 và C_2H_2.

2. Thiếu hai phương trình

Giả sử có p ẩn nhưng chỉ có p – 2 phương trình (thiếu 2 phương trình). Trong trường hợp này người ta thường áp dụng tính chất trung bình (n < m): $n < \overline{n} < m$ hoặc $M_A < \overline{M} < M_B$ để xác định n, m.

Công thức tính $\overline{n}$ và $\overline{M}$:

$$\overline{n} = \frac{na + mb}{a + b}$$

$$\overline{M} = \frac{M_A.a + M_B.b}{a + b}$$

Chú ý: Chỉ sử dụng công thức trung bình trong trường hợp các chất trong hỗn hợp tham gia phản ứng với cùng hiệu suất.

Ví dụ 1: Đốt cháy hoàn toàn hỗn hợp M gồm hai hiđrocacbon X, Y thuộc cùng dãy đồng đẳng liên tiếp ($M_X < M_Y$), cần dùng vừa đủ 22,96 lít O_2 (đktc). Hấp thụ hết sản phẩm cháy vào bình đựng nước vôi dư, xuất hiện 60 gam kết tủa và thu được dunghe dịch có khối lượng giảm m gam.

a) Xác định công thức phân tử của X, Y.

b) Tính phần trăm khối lượng của mỗi chất trong M và giá trị của m.

Giải

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$
$$0,6 \quad \leftarrow \quad 0,6$$

$$C_{\overline{n}}H_{2\overline{n}+2-2k} + \frac{3\overline{n}+1-k}{2}O_2 \rightarrow \overline{n}CO_2 + (\overline{n}+1-k)H_2O$$

$$a \rightarrow \frac{3\overline{n}+1-k}{2}a \rightarrow \overline{n}a$$

$\Rightarrow n_{O_2} > 1,5n_{CO_2} \Leftrightarrow k < 1 \Rightarrow k = 0 \Rightarrow a = 2(n_{O_2} - 1,5n_{CO_2}) = 0,25$ mol

$\Rightarrow \overline{n} = \frac{n_{CO_2}}{a} = \frac{0,6}{0,25} = 2,4 \Rightarrow n_X = 2\ (C_2H_6) < 2,4 < n_Y = 3\ (C_3H_8)$

b) Ta có hệ: $\begin{cases} x + y = 0,25 \\ 2x + 3y = 0,6 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,15\text{mol} \\ y = 0,1\text{mol} \end{cases}$

Phần trăm khối lượng của mỗi chất trong M là

$$\%M_{C_2H_6} = \frac{30.0,15}{30.0,15 + 44.0,1}.100\% = 50,56\%$$

$$\Rightarrow \%M_{C_3H_8} = 100\% - 50,56\% = 49,44\%$$

Ta có: $n_{H_2O} = n_{CO_2} + a = 0,85 \Rightarrow m = 60 - (44.0,6 + 18.0,85) = 18,3$ gam

Ví dụ 2: Đốt cháy hoàn toàn 0,25 mol hỗn hợp M gồm hai hiđrocacbon X, Y (Y nhiều hơn X một liên kết π), cần dùng vừa đủ V lít O_2 (đktc). Hấp thụ toàn bộ sản phẩm cháy vào bình đựng dung dịch $Ba(OH)_2$ dư, xuất hiện 59,1 gam kết tủa và thu được dung dịch có khối lượng giảm 36,9 gam.

a) Xác định công thức phân tử của X, Y.

b) Tính giá trị của V.

Giải

$$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O$$
$$0,3 \quad \leftarrow \quad 0,3$$

$\Rightarrow m_{H_2O} = 59,1 - 44.0,3 - 36,9 = 9$ gam (D đúng)

$\Rightarrow n_{H_2O} = \frac{9}{18} = 0,5$ mol

$\overline{n} = \frac{n_{CO_2}}{n_{hh}} = \frac{0,3}{0,25} = 1,2 \Rightarrow$ M chứa 1 chất là CH_4 (X)

$\Rightarrow$ Y nhiều hơn X một liên kết π nên Y có dạng tổng quát C_nH_{2n}

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$
$$x \rightarrow 2x \rightarrow x \rightarrow 2x$$

$$C_nH_{2n} + \frac{3n}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O$$
$$y \rightarrow 1,5ny \rightarrow ny \rightarrow ny$$

$\Rightarrow x = n_{H_2O} - n_{CO_2} = 0,5 - 0,3 = 0,2$ mol $\Rightarrow y = 0,25 - 0,2 = 0,05$ mol

$\Rightarrow n_{CO_2} = 1.0,2 + n.0,05 = 0,3 \Rightarrow n = 2\ (C_2H_4)$

b) $n_{O_2} = 2.0,2 + 1,5.2.0,05 = 0,55$ mol $\Rightarrow V = 12,32$ lít

3. Thiếu ba phương trình trở lên

Trong trường hợp này vẫn có thể sử dụng tính chất trung bình: $n < \overline{n} < m$ hoặc $M_A < \overline{M} < M_B$ và trong một số trường hợp đặc biệt vẫn có thể xác định được CTPT và thành phần của hỗn hợp. Ta cũng có thể sử dụng công thức tính số nguyên tử H trung bình:

$$\overline{y} = \frac{ay_1 + by_2}{a + b}$$

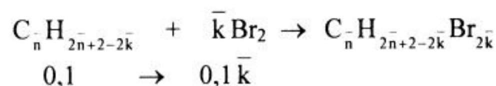
Nếu $y_1 < y_2 \Rightarrow y_1 < \overline{y} < y_2$

Ví dụ 1: Cho 2,24 lít (đktc) hỗn hợp khí X gồm hai hiđrocacbon mạch hở lội chậm qua bình đựng 2,5 lít dung dịch Br_2 0,1M, sau phản ứng hoàn toàn thấy nồng độ Br_2 giảm một nửa và khối lượng bình tăng 3,1 gam. Xác định công thức của hai hiđrocacbon.

Giải

$n_X = \frac{2,24}{22,4} = 0,1$ mol ; n_{Br_2} (phản ứng) = 2,5.0,05 = 0,125 mol

Đặt công thức chung của hai hiđrocacbon là $C_{\overline{n}}H_{2\overline{n}+2-2\overline{k}}$



$$C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2-2\bar{k}} + \bar{k}Br_2 \rightarrow C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2-2\bar{k}}Br_{2\bar{k}}$$

$$0,1 \rightarrow 0,1\bar{k}$$

$\Rightarrow n_{Br_2} = 0,1\bar{k} = 0,125 \Rightarrow \bar{k} = 1,25 \Rightarrow k_1 = 1 < \bar{k}$

Khối lượng bình tăng là khối lượng hiđrocacbon hấp thụ $\Rightarrow m_X = 3,1$ gam

$\Rightarrow \overline{M}_X = 14\bar{n} + 2 - 2.1,25 = \dfrac{3,1}{0,1} = 31 \Rightarrow \bar{n} = 2,25$

$\Rightarrow$ X chứa 1 chất là C_2H_4 hoặc C_2H_2

Đặt công thức của chất còn lại là $C_nH_{2n+2-2k}$ ($3 \le n \le 4$)

Gọi a, b lần lượt là số mol của C_2H_4 hoặc C_2H_2 và $C_nH_{2n+2-2k}$

Xét hai trường hợp:

• *Trường hợp 1:* X chứa C_2H_4 ($k_1 = 1$). Ta có:

$$\bar{k} = \frac{1.a + kb}{0,1} = 1,25 \Rightarrow a + kb = 0,125 \qquad (1)$$

$$a + b = 0,1 \qquad (2)$$

$$\bar{n} = \frac{2a + nb}{0,1} = 2,25 \Rightarrow 2a + nb = 0,225 \qquad (3)$$

Nếu n = 3 thì từ (2) và (3) $\Rightarrow$ a = 0,075 mol và b = 0,025 mol.

Kết hợp (1) $\Rightarrow$ k = 2 (C_3H_4)

Nếu n = 4 thì từ (2) và (3) $\Rightarrow$ a = 0,0875 mol và b = 0,0125 mol.

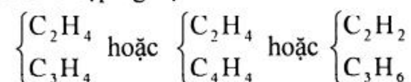
Kết hợp (1) $\Rightarrow$ k = 3 (C_4H_4)

• *Trường hợp 2:* X chứa C_2H_2 (k = 2) $\Rightarrow$ Chất còn lại phải có $k_1 = 1$ (C_mH_{2m}).

Ta có: $\begin{cases} a + 2b = 0,125 \\ a + b = 0,1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0,075 \\ b = 0,025 \end{cases}$

Từ (3) $\Rightarrow$ 2.0,075 + m.0,025 = 0,225 $\Rightarrow$ m = 3 (C_3H_6)

Vậy bài toán có 3 cặp nghiệm :

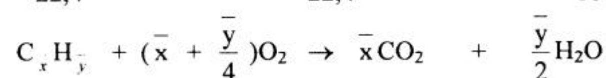


$$\begin{cases} C_2H_4 \\ C_3H_4 \end{cases} \text{hoặc} \begin{cases} C_2H_4 \\ C_4H_4 \end{cases} \text{hoặc} \begin{cases} C_2H_2 \\ C_3H_6 \end{cases}$$

Ví dụ 2: Đốt cháy hoàn toàn 6,72 lít (đktc) hỗn hợp X gồm 2 hiđrocacbon A, B thu được 8,96 lít (đktc) CO_2 và 9 gam H_2O. Xác định công thức phân tử của A, B.

Giải

$n_X = \dfrac{6,72}{22,4} = 0,3$ mol; $n_{CO_2} = \dfrac{8,96}{22,4} = 0,4$ mol; $n_{H_2O} = \dfrac{9}{18} = 0,5$ mol



$$C_{\bar{x}}H_{\bar{y}} + (\bar{x} + \frac{\bar{y}}{4})O_2 \rightarrow \bar{x}CO_2 + \frac{\bar{y}}{2}H_2O$$

$$0,3 \qquad\qquad 0,3\bar{x} \qquad \frac{\bar{y}}{2}0,3$$

$\Rightarrow n_{CO_2} = 0,3\bar{x} = 0,4 \Rightarrow \bar{x} = \dfrac{0,4}{0,3} = 1,33 \Rightarrow x_1 = 1 < \bar{x} < x_2$

$\Rightarrow$ Trong X phải có 1 chất là CH_4 (Giả sử đó là A) $\Rightarrow y_1 = 4$

$\Rightarrow n_{H_2O} = \dfrac{\bar{y}}{2}0,3 = 0,5 \Rightarrow \bar{y} = 2.\dfrac{0,5}{0,3} = 3,33$

$\Rightarrow y_2 = 2 < \bar{y} < y_1 = 4 \Rightarrow$ CTPT của B là C_2H_2

Ví dụ 3: Đốt cháy hoàn toàn hỗn hợp M gồm C_nH_{2n} và C_mH_{2m+2} cần vừa đủ 14 lít O_2 (đktc). Sản phẩm cháy cho hấp thụ hết vào bình đựng 250ml dung dịch $Ba(OH)_2$ 1M, thu được 29,55 gam kết tủa và một dung dịch có khối lượng giảm a gam.

a) Xác định công thức phân tử của C_mH_{2m+2}.

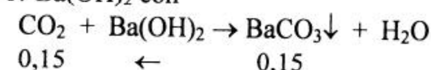
b) Tính giá trị của a.

Giải

a) $n_{O_2} = \dfrac{14}{22,4} = 0,625$ mol; $n_{Ba(OH)_2} = 0,25$ mol $> n_{BaCO_3} = \dfrac{29,55}{197} = 0,15$ mol

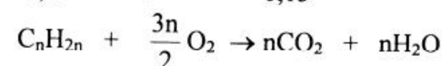
Xét hai trường hợp:

• *Trường hợp 1:* $Ba(OH)_2$ còn

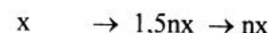


$$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O$$

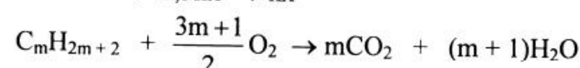
$$0,15 \leftarrow 0,15$$



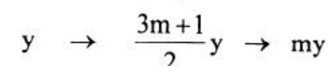
$$C_nH_{2n} + \frac{3n}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O$$



$$x \rightarrow 1,5nx \rightarrow nx$$



$$C_mH_{2m+2} + \frac{3m+1}{2}O_2 \rightarrow mCO_2 + (m+1)H_2O$$

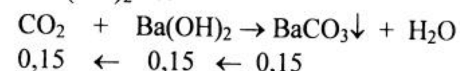


$$y \rightarrow \frac{3m+1}{2}y \rightarrow my$$

$\Rightarrow y = 2(n_{O_2} - 1,5n_{CO_2}) = 2(0,625 - 1,5.0,15) = 0,8$ mol

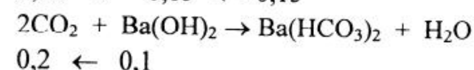
$\Rightarrow n_{CO_2} = nx + 0,8m = 0,15$ ($m \ge 1$) $\Rightarrow m < \dfrac{0,15}{0,8}$ (loại)

• *Trường hợp 2:* $Ba(OH)_2$ hết



$$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O$$

$$0,15 \leftarrow 0,15 \leftarrow 0,15$$



$$2CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(HCO_3)_2 + H_2O$$

$$0,2 \leftarrow 0,1$$

$\Rightarrow \Sigma n_{CO_2} = 0,15 + 0,2 = 0,35$ mol

$\Rightarrow y = 2(n_{O_2} - 1,5n_{CO_2}) = 2(0,625 - 1,5.0,35) = 0,2$ mol

$\Rightarrow n_{CO_2} = nx + 0{,}2m = 0{,}35\ (m \geq 1) \Rightarrow m = 1$

$\Rightarrow$ Công thức của C_mH_{2m+2} là CH_4.

b) Theo định luật bảo toàn nguyên tố oxi ta có:

$$n_{O_2} = n_{CO_2} + \frac{1}{2}n_{H_2O} \Rightarrow n_{H_2O} = 2(n_{O_2} - n_{CO_2}) = 2(0{,}625 - 0{,}35) = 0{,}55 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow a = m_{BaCO_3} - m_{CO_2} - m_{H_2O} = 29{,}55 - 44.0{,}35 - 18.0{,}55 = 4{,}25 \text{ gam}$$

B. BÀI TẬP

1. Có bao nhiêu chất có công thức phân tử C_5H_{10} có đồng phân hình học?

2. Ứng với công thức $C_3H_4Cl_2$ có tất cả bao nhiêu đồng phân là đicloxiclopropan? Viết công thức các đồng phân đó. Cho biết đồng phân nào có tính quang hoạt? Nếu chưng cất phân đoạn với số mol bằng nhau của các đồng phân đó thì ta thu được bao nhiêu phân đoạn? Phân đoạn nào có tính quang hoạt?

3. Có bao nhiêu đồng phân lập thể ứng với các công thức:

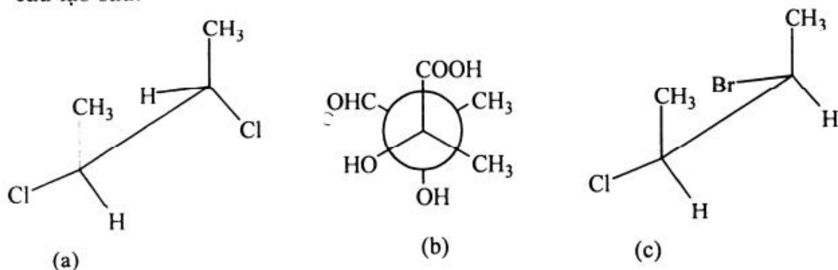
a) $CH_3-CH=CH-CH(OH)-CH_3$ b) $CH_3-CH(OH)-CH(OH)-CHO$

4. Dựa vào hiện tượng cộng hưởng, viết công thức giới hạn (nếu có) của các chất sau đây:

a) $CH_2=CH-Cl$ b) C_6H_5CN

c) p-NO_2-C_6H_4-NH_2 d) C_6H_5-CH_3

5. Trình bày công thức Fisơ và xác định cấu hình tuyệt đối của các đồng phân có cấu tạo sau:



(a) (b) (c)

6. Xác định cấu hình của A, B (dạng cis, trans) và viết cấu dạng ghế tương ứng.



(A) (B)

7. Một hỗn hợp khí X, gồm hai ankan A, B kề nhau trong dãy đồng đẳng và một anken C có thể tích bằng 5,04 lít (đktc) sục qua bình đựng nước brom thì phản ứng vừa đủ với 12gam brom.

a) Xác định công thức phân tử và thành phần phần trăm các chất A, B và C có trong hỗn hợp khí X, biết rằng 11,6 gam hỗn hợp khí X làm mất màu vừa đủ 16 gam brom.

b) Đốt cháy hoàn toàn 11,6 gam hỗn hợp khí X, sản phẩm thu được sau phản ứng được dẫn hết vào bình Y chứa 2 lít dung dịch NaOH 0,5M. Hỏi:

α) Khối lượng bình Y tăng lên hay giảm xuống? Bao nhiêu gam?

β) Tính khối lượng những chất có trong bình Y.

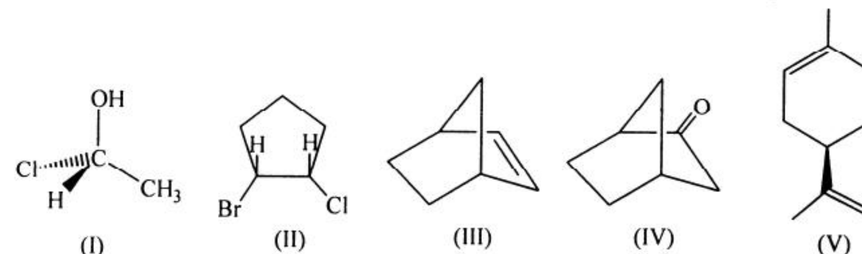
8. Tính hiệu ứng nhiệt phản ứng hiđro hóa etilen tạo etan, biết nhiệt cháy của C_2H_6 và C_2H_4 lần lượt bằng -368,4 kcal/mol và -337,2 kcal/mol [sản phẩm cháy là CO_2 (k) và H_2O (l)], nhiệt hình thành H_2O (l) là -68,32 kcal/mol.

9. a) Viết công thức cấu tạo và gọi tên anken ít cacbon nhất đồng thời có đồng phân hình học và đồng phân quang học.

b) Viết các đồng phân hình học và quang học ứng với cấu tạo đó (sử dụng công thức Fisher) và xác định cấu hình mỗi đồng phân (Z/E và R/S) đối với anken trên.

10. a) Hãy cho biết cấu trúc của (1R)(3S)-xiclohexan-1,3-điol và cho biết cấu dạng bền của hợp chất này.

b) Xác định cấu hình của mỗi cacbon không trùng vật - ảnh trong các hợp chất sau:



(I) (II) (III) (IV) (V)

11. (a) 2-isopropyl-5-metylxiclohexanol có 4 đồng phân cis–trans, hãy viết các đồng phân đó.

(b) Vẽ cấu dạng của các đồng phân đó.

(c) Trong số 4 đồng phân đó đồng phân nào bền nhất?

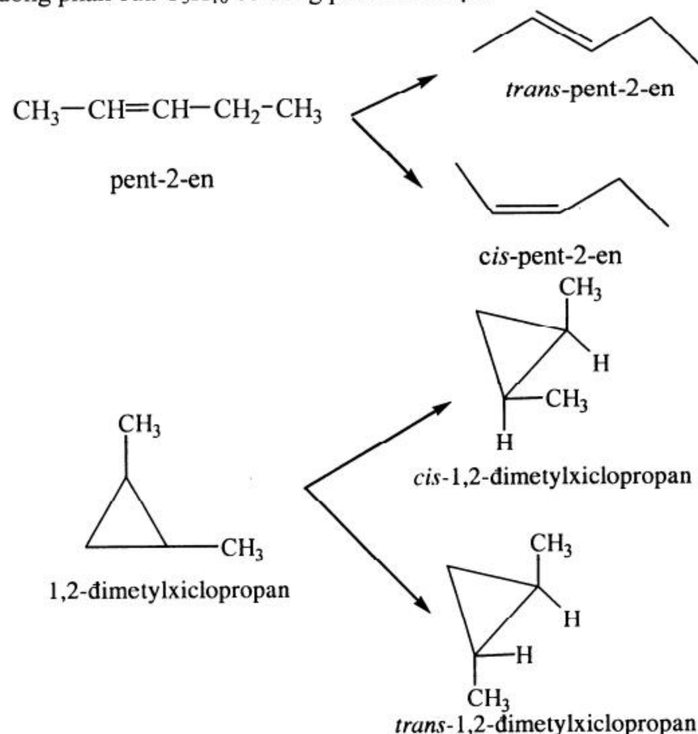
12. Giải thích tại sau 1,2-đimetylxiclohexan có đồng phân hình học trong khi đó 1,2-đimetylxiclođođecan thì không?

13. Viết công thức các đồng phân lập thể không đối quang (đồng phân lập thể đi - a) của 2-clo-1,3-đimetylxiclohexan và cho biết cấu trúc sản phẩm tạo thành khi cho các đồng phân đó tác dụng với CH_3ONa.

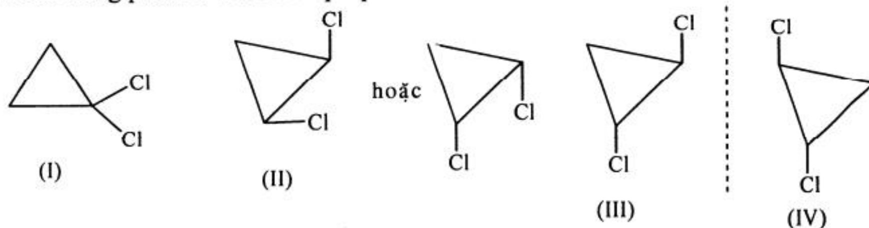
14. Hãy vẽ một mô hình phân tử cho nobonan (bixiclo[2,2,1]heptan). Vòng 6 cạnh ở dạng thuyền hay ghế? Hợp chất monoclo nobonan có bao nhiêu đồng phân khác nhau?

C. HƯỚNG DẪN GIẢI

1. Các đồng phân của C_5H_{10} có đồng phân hình học:



2. Các đồng phân là đicloxiclopropan:



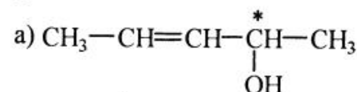
(III) và (IV) có tính quang hoạt.

(I) và (II) không có tính quang hoạt, vì (I) không có C*, còn (II) có mặt phẳng đối xứng nên không có tính không trùng vật - ảnh.

- Khi chưng cất phân đoạn với số mol bằng nhau của (I), (II), (III) và (IV) sẽ thu được ba phân đoạn.
  (I); (II); (III) và (IV).
  Do (III) và (IV) là đôi đối quang của nhau nên có nhiệt độ sôi như nhau.

- Không phân đoạn nào có tính quang hoạt do (I) và (II) không có tính quang hoạt, còn phân đoạn thứ 3 gồm lượng bằng nhau của (III) và (IV) nên là một biến thể raxemic nên cũng không có tính quang hoạt.

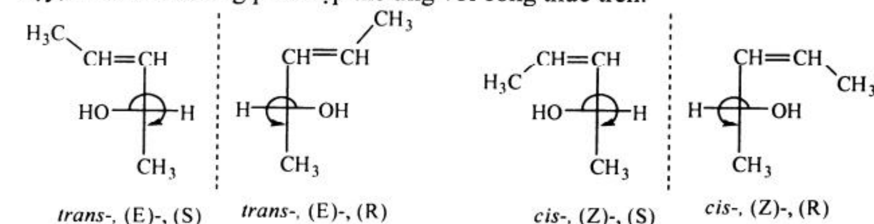
3.

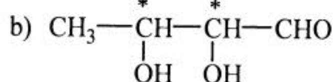
a) 

Có 1 nối đôi dạng abC=Ccd nên có hai đồng phân hình học.

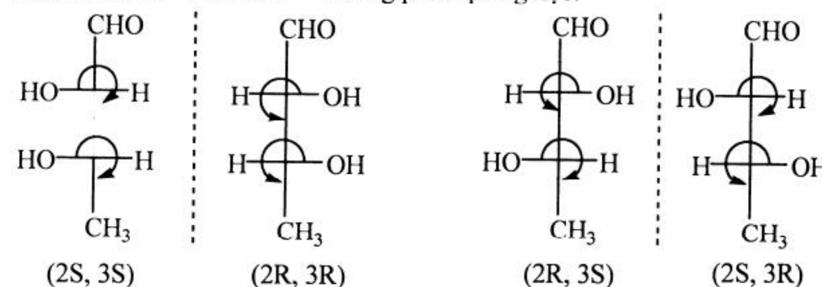
Có 1 nguyên tử C* nên mỗi đồng phân hình học *cis* và *trans* có thể tách thành hai đối quang của nhau.

Vậy, có tất cả 4 đồng phân lập thể ứng với công thức trên:



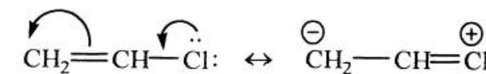
b) 

Phân tử có 2C* nên có $2^2 = 4$ đồng phân quang học.

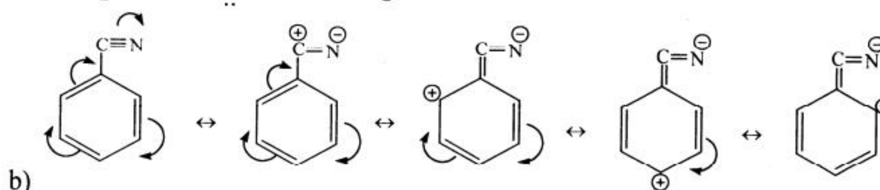


4.

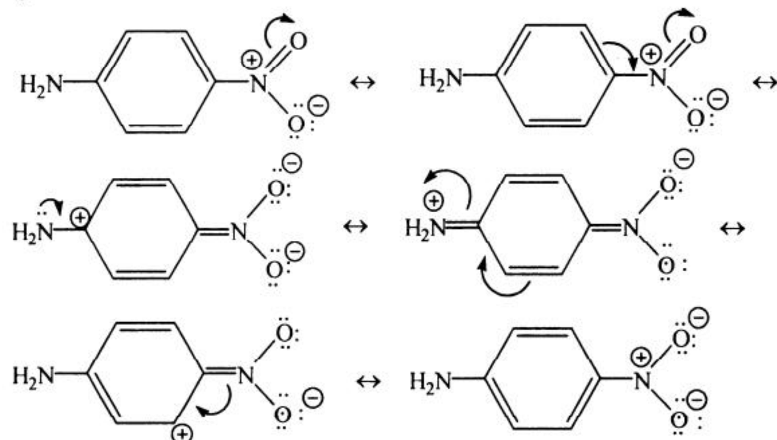
a)



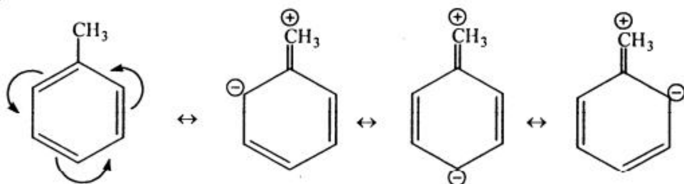
b)



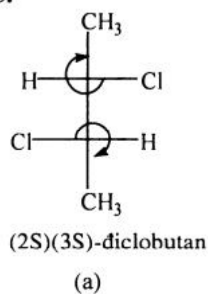
c)



d)

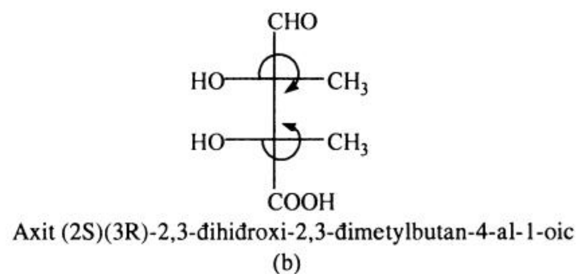


5.



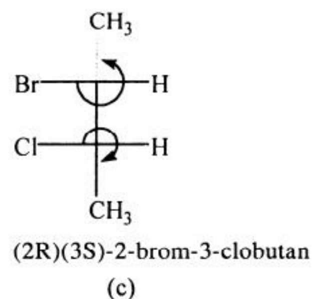
(2S)(3S)-điclobutan

(a)



Axit (2S)(3R)-2,3-đihiđroxi-2,3-đimetylbutan-4-al-1-oic

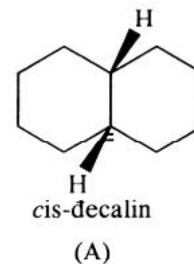
(b)



(2R)(3S)-2-brom-3-clobutan

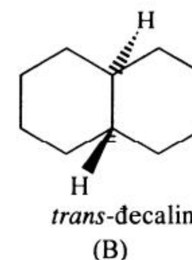
(c)

6.



cis-đecalin

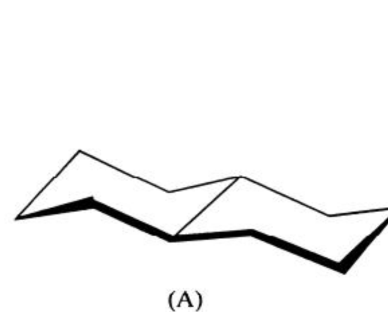
(A)



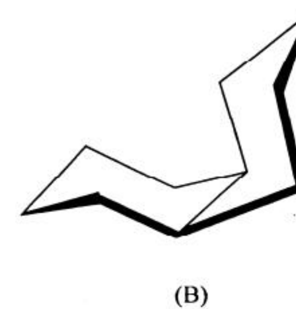
trans-đecalin

(B)

Cấu dạng ghế của A, B:

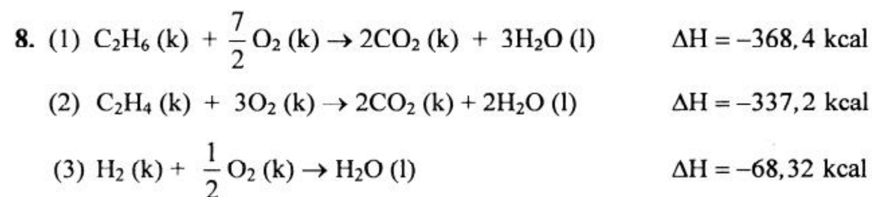


(A)



(B)

7. *(Dành cho bạn đọc)*

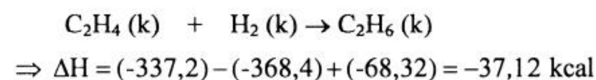


8. (1) $C_2H_6\ (k) + \frac{7}{2} O_2\ (k) \rightarrow 2CO_2\ (k) + 3H_2O\ (l)$ $\Delta H = -368,4$ kcal

(2) $C_2H_4\ (k) + 3O_2\ (k) \rightarrow 2CO_2\ (k) + 2H_2O\ (l)$ $\Delta H = -337,2$ kcal

(3) $H_2\ (k) + \frac{1}{2} O_2\ (k) \rightarrow H_2O\ (l)$ $\Delta H = -68,32$ kcal

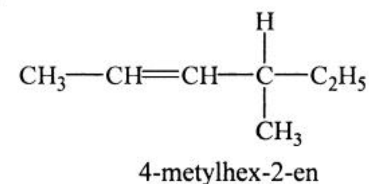
Lấy (2) - (1) + (3) ta được:



$C_2H_4\ (k) + H_2\ (k) \rightarrow C_2H_6\ (k)$

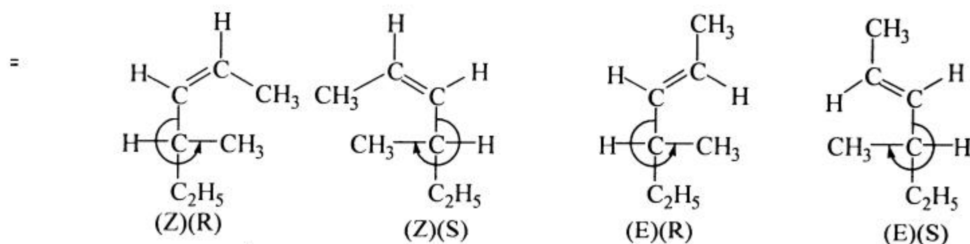
$\Rightarrow \Delta H = (-337,2) - (-368,4) + (-68,32) = -37,12$ kcal

9. a) Cấu tạo:

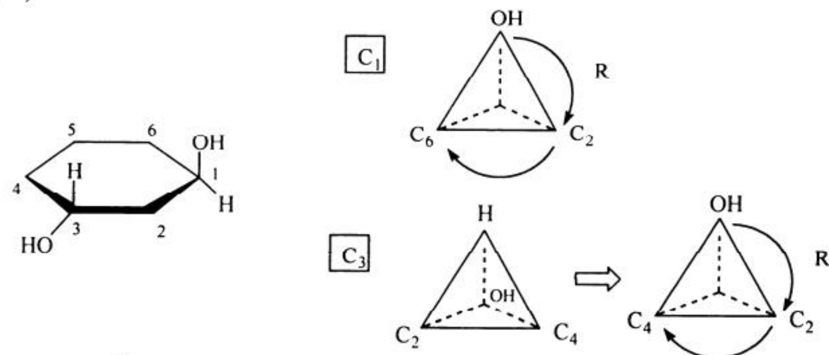


4-metylhex-2-en

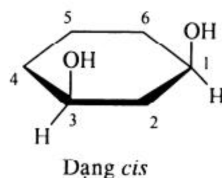
b) Cấu hình:



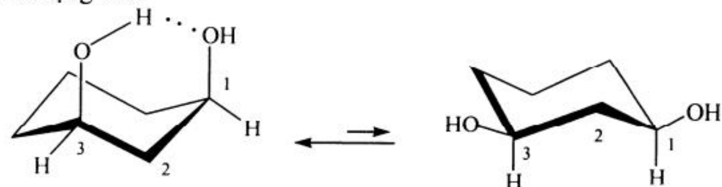
10. a) Giả thiết:



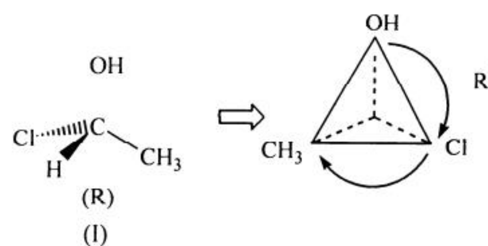
Vậy thực tế:

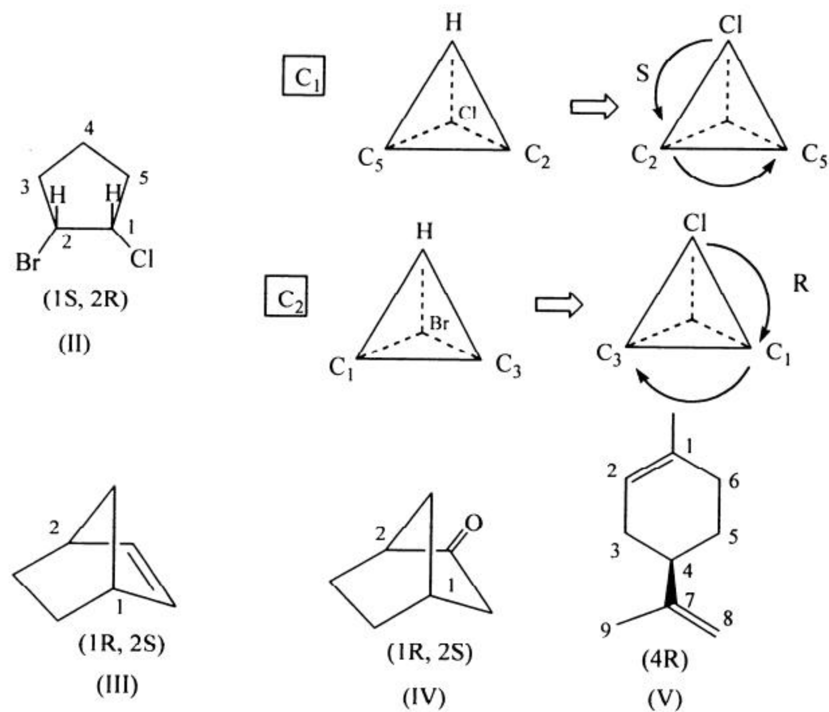


Cấu dạng bền:

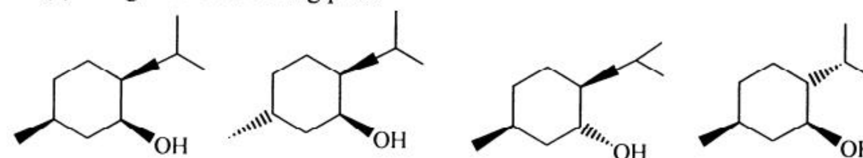


b)

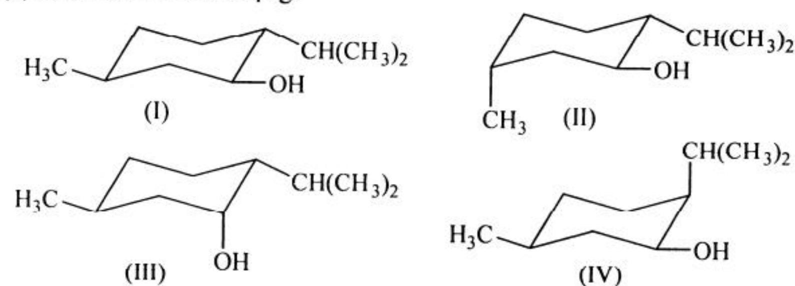




11. (a) Công thức của 4 đồng phân

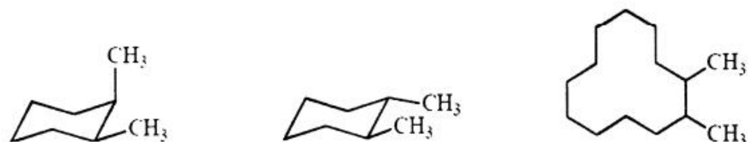


(b) Biểu diễn các cấu dạng:



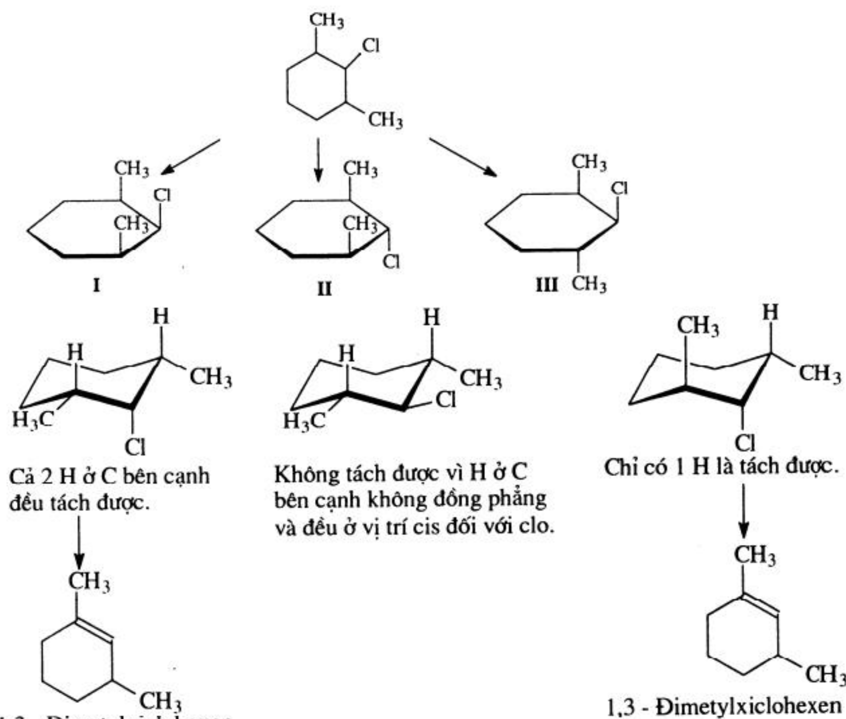
(c) Cấu dạng bền nhất là trans-2-isopropyl-cis-5-metylxiclohexanol. Vì tất cả các nhóm thế đều ở dạng e.

12.

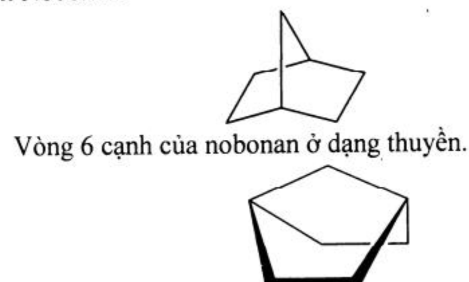


Vòng xiclođođecan đủ lớn để các nhóm nguyên tử có thể quay tự do, vì thế nó không thể tồn tại đồng phân cis-trans.

13.

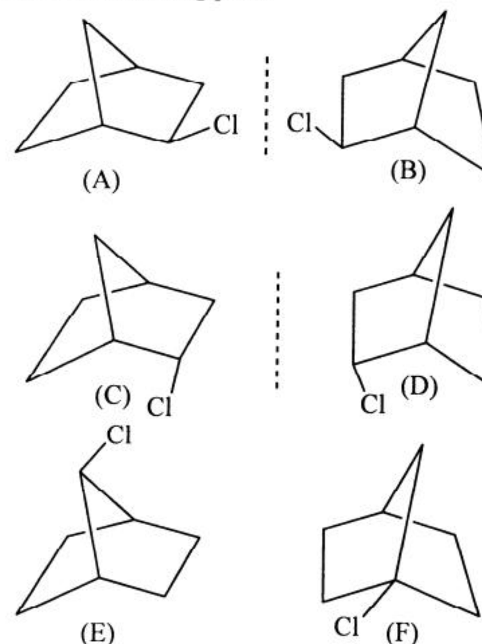


14. Nobonan



Vòng 6 cạnh của nobonan ở dạng thuyền.

monoclo nobonan có 6 đồng phân:



Chuyên đề 8. **HIĐROCACBON**

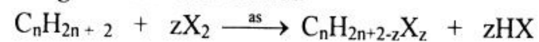
A. LÍ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

I. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC CỦA HIĐROCACBON

1. Phản ứng thế

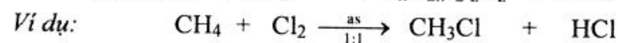
a) Ankan

α) Phản ứng clo hóa và brom hóa



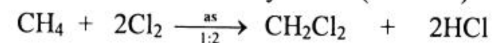
$$C_nH_{2n+2} + zX_2 \xrightarrow{as} C_nH_{2n+2-z}X_z + zHX$$

Ví dụ:



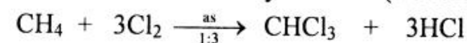
$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow[1:1]{as} CH_3Cl + HCl$$

metyl clorua (clometan)



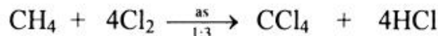
$$CH_4 + 2Cl_2 \xrightarrow[1:2]{as} CH_2Cl_2 + 2HCl$$

metylen clorua (điclometan)



$$CH_4 + 3Cl_2 \xrightarrow[1:3]{as} CHCl_3 + 3HCl$$

clorofom (triclometan)

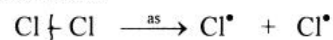


$$CH_4 + 4Cl_2 \xrightarrow[1:3]{as} CCl_4 + 4HCl$$

cacbon tetraclorua (tetraclometan)

Cơ chế: Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc - dây truyền.

a) Bước khơi mào:

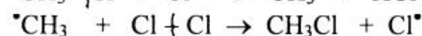


$$Cl \nmid Cl \xrightarrow{as} Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

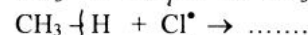
b) Bước phát triển dây truyền:



$$CH_3 \nmid H + Cl^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}CH_3 + HCl$$

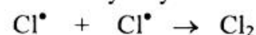


$${}^{\bullet}CH_3 + Cl \nmid Cl \rightarrow CH_3Cl + Cl^{\bullet}$$

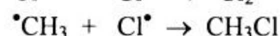


$$CH_3 \nmid H + Cl^{\bullet} \rightarrow ....$$

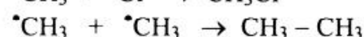
c) Bước đứt dây truyền



$$Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \rightarrow Cl_2$$



$${}^{\bullet}CH_3 + Cl^{\bullet} \rightarrow CH_3Cl$$

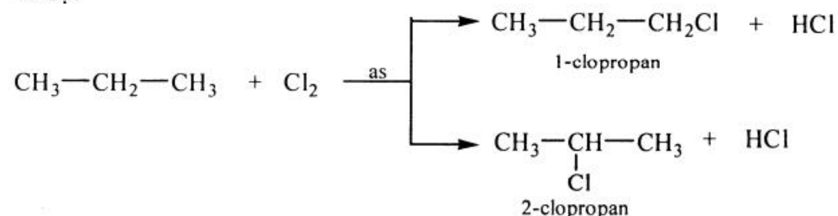


$${}^{\bullet}CH_3 + {}^{\bullet}CH_3 \rightarrow CH_3 - CH_3$$

Các chất đồng đẳng của metan cũng tham gia phản ứng với clo và brom. Brom tác dụng chậm hơn clo. Iot không phản ứng với ankan trong điều kiện bình thường, còn flo phân hủy ankan thành C, HF, ...

Chú ý: Các phản ứng clo hóa và brom hóa đồng đẳng của metan thường sinh ra hỗn hợp các dẫn xuất monohalogen.

Ví dụ:



Tỉ lệ % các sản phẩm đó phụ thuộc vào số lượng n_i nguyên tử H cùng một loại và khả năng phản ứng r_i của nguyên tử H đó.

Giữa tỉ lệ % sản phẩm thế với n_i và r_i có mối quan hệ sau đây:

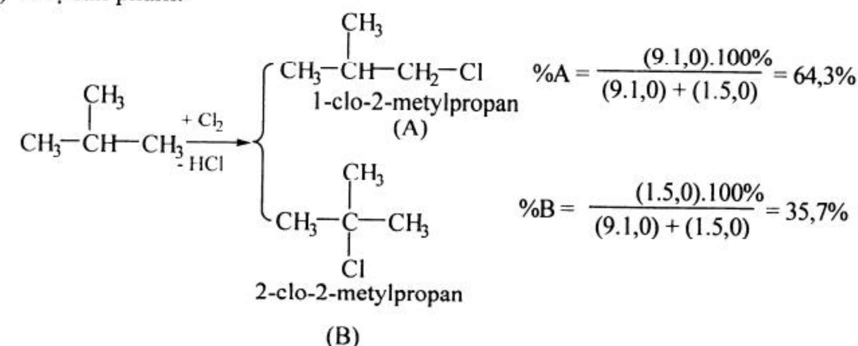
$$\% = \frac{r_i n_i.100\%}{\Sigma r_i n_i}$$

Ví dụ: a) Tính tỉ lệ các sản phẩm monoclo hóa (tại nhiệt độ phòng) và monobrom hóa (tại 127°C) isobutan. Biết tỉ lệ khả năng phản ứng tương đối của nguyên tử H trên cacbon bậc nhất, bậc hai và bậc ba trong phản ứng clo hóa là 1,0 : 3,8 : 5,0 và trong phản ứng brom hóa là 1 : 82 : 1600.

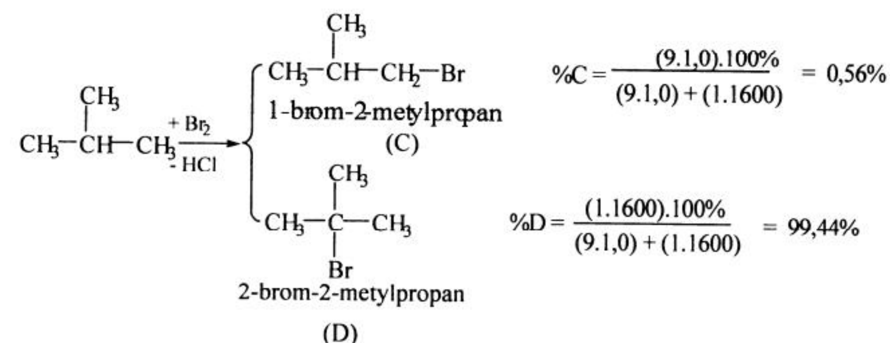
b) Dựa vào kết quả tính được ở câu (a), cho nhận xét về các yếu tố ảnh hưởng đến hàm lượng các sản phẩm của phản ứng halogen hóa ankan.

Giải

a) Tỉ lệ sản phẩm:



(B)



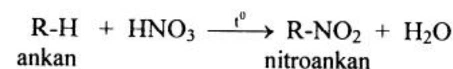
(D)

b) Hàm lượng sản phẩm halogen hóa phụ thuộc ba yếu tố:

- Khả năng tham gia phản ứng thế của ankan: Phản ứng halogen hóa ưu tiên thế hidro trên nguyên tử cacbon bậc cao hơn.
- Khả năng phản ứng của halogen: Brom tham gia phản ứng yếu hơn so với clo, nhưng có khả năng chọn lọc vị trí thế cao hơn so với clo.
- Số nguyên tử hidro trên cacbon cùng bậc: Khi số hidro trên các nguyên tử cacbon càng nhiều thì hàm lượng sản phẩm càng lớn.

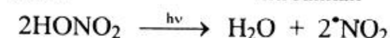
β) Phản ứng nitro hóa và sunfo hóa

Phản ứng này cũng xảy ra theo cơ chế gốc, cho ta hợp chất nitro và clorua của axit ankansunfonic.

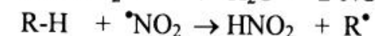


$$\underset{\text{ankan}}{R\text{-}H} + HNO_3 \xrightarrow{t^0} \underset{\text{nitroankan}}{R\text{-}NO_2} + H_2O$$

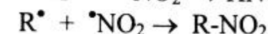
Cơ chế:



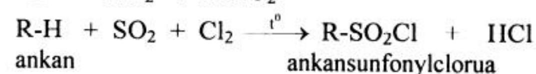
$$2HONO_2 \xrightarrow{hv} H_2O + 2{}^{\bullet}NO_2$$



$$R\text{-}H + {}^{\bullet}NO_2 \rightarrow HNO_2 + R^{\bullet}$$

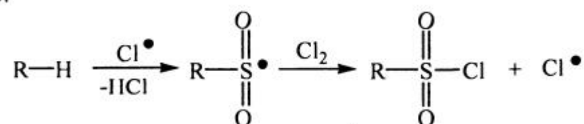


$$R^{\bullet} + {}^{\bullet}NO_2 \rightarrow R\text{-}NO_2$$

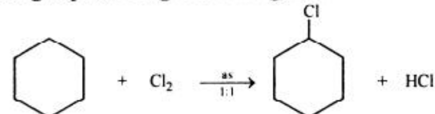


$$\underset{\text{ankan}}{R\text{-}H} + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{t^0} \underset{\text{ankansunfonylclorua}}{R\text{-}SO_2Cl} + HCl$$

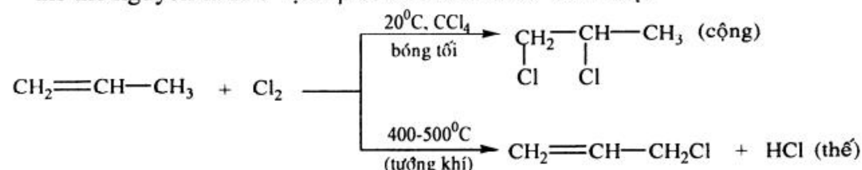
Cơ chế:



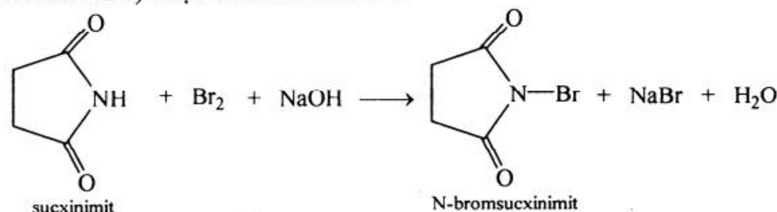
b) Xicloankan: Tham gia phản ứng thế tương tự ankan



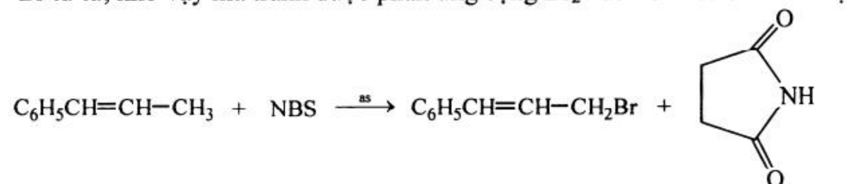
c) Anken: Dưới tác dụng của nhiệt độ cao, ánh sáng hoặc peoxit thì clo, brom có thể thế nguyên tử H ở vị trí β so với liên kết C=C. Ví dụ:

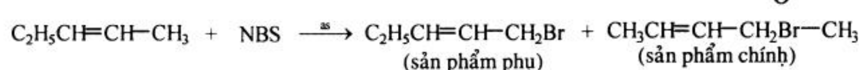


Để thực hiện phản ứng thế brom, thuận lợi hơn cả là dùng N-bromsucxinimit (viết tắt NBS) được điều chế như sau:

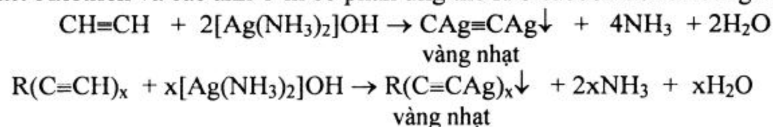


Khi đun nóng hoặc chiếu sáng, hoặc có mặt peoxit, NBS giải phóng nguyên tử Br từ từ, nhờ vậy mà tránh được phản ứng cộng Br_2 vào liên kết C=C. Ví dụ:





e) Ankin: Axetilen và các ank-1-in có phản ứng thế H ở cacbon nối ba bằng Ag.



$$CH\equiv CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CAg\equiv CAg\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$$

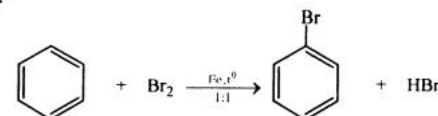
vàng nhạt

$$R(C\equiv CH)_x + x[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow R(C\equiv CAg)_x\downarrow + 2xNH_3 + xH_2O$$

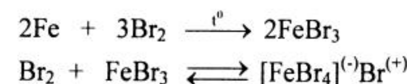
vàng nhạt

g) Benzen và ankylbenzen:

• *Halogen hóa:* Benzen tham gia phản ứng với clo, brom có mặt axit liuyt. Flo và iot không phản ứng trực tiếp với benzen vì flo phản ứng quá mạnh nên lượng sản phẩm chính rất ít, ngược lại iot quá thụ động nên phải dùng cách khác. Ví dụ:

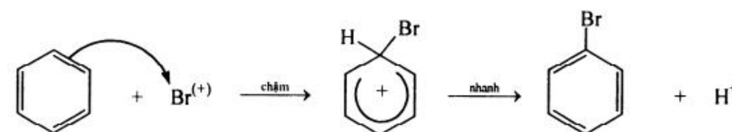


Cơ chế:

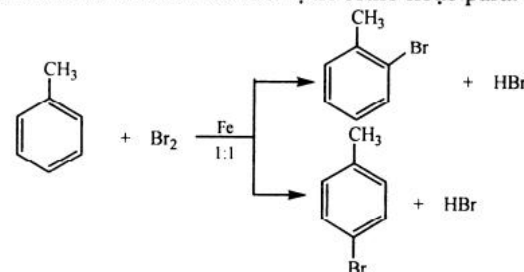


$$2Fe + 3Br_2 \xrightarrow{t^0} 2FeBr_3$$

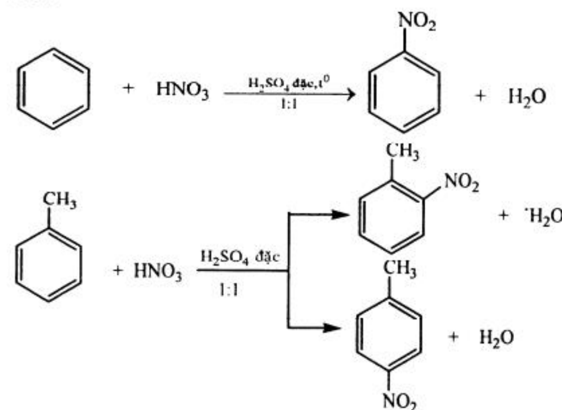
$$Br_2 + FeBr_3 \rightleftarrows [FeBr_4]^{(-)}Br^{(+)}$$



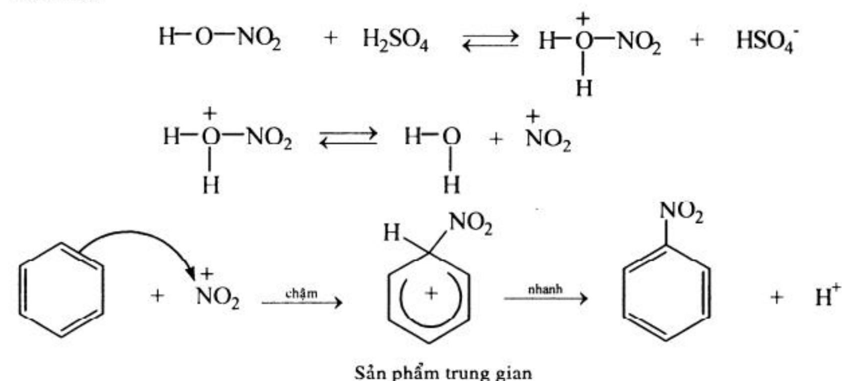
Với ankylbenzen thì ưu tiên thế vào vị trí ortho hoặc para.



• *Nitro hóa:*

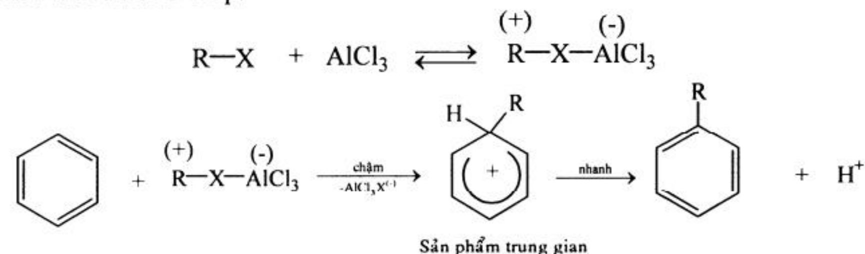


Cơ chế:



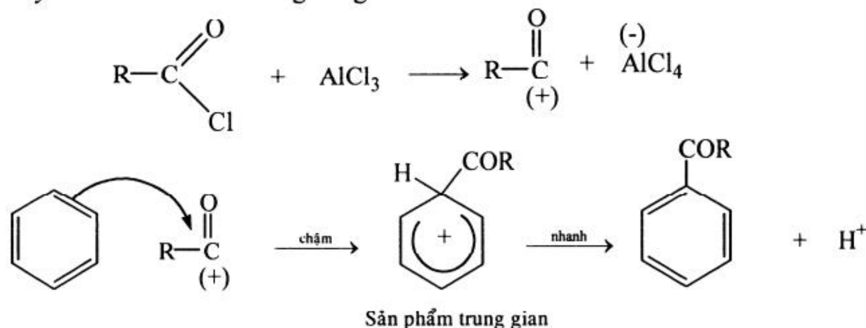
Sản phẩm trung gian

- *Ankyl hóa:* Phương pháp đơn giản để điều chế ankylbenzen là cho benzen tác dụng với ankyl halogenua có mặt xúc tác $AlCl_3$. Phương pháp này gọi là ankyl hóa theo Friđen-Crap.



Sản phẩm trung gian

- *Axyl hóa:* Tác nhân thường dùng là dẫn xuất của axit với xúc tác nhôm clorua.



Sản phẩm trung gian

Đây là phản ứng axyl hóa theo Friđen -Crap.

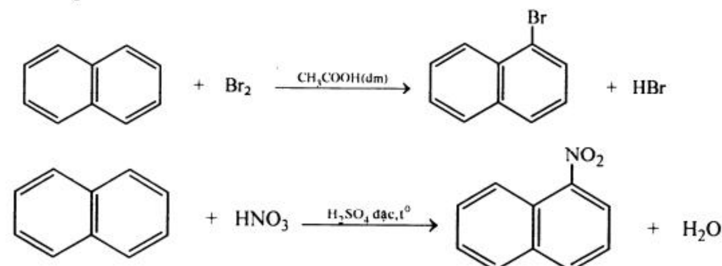
- ***Quy tắc thế trên vòng benzen:***

Khi trên vòng benzen đã có sẵn nhóm ankyl (hay các nhóm – OH, – NH_2, – OCH_3, ...), phản ứng thế vào vòng benzen sẽ dễ dàng hơn và ưu tiên thế vào vị trí ortho hoặc para. Ngược lại, nếu ở vòng benzen đã có sẵn nhóm –NO_2 (hoặc các nhóm – COOH, – SO_3H, – COOR, ...), phản ứng thế vào vòng sẽ khó hơn

và ưu tiên thế vào vị trí meta. Riêng nhóm halgenua (F^-, Cl^-, Br^-, I^-) làm cho khả năng phản ứng thế của vòng kém hơn so với benzen nhưng lại định hướng cho nhóm thế mới vào vị trí ortho hoặc para.

h) Naphtalen

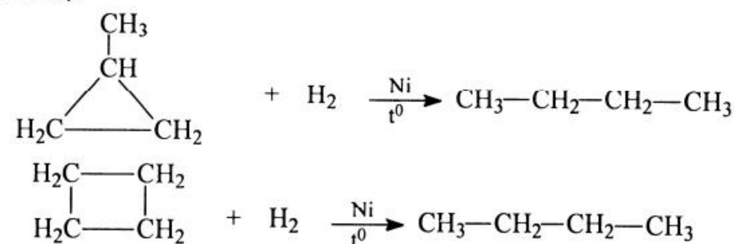
Naphtalen dễ tham gia phản ứng thế hơn benzen. Sản phẩm thế vào vị trí 1 (vị trí α) là sản phẩm chính



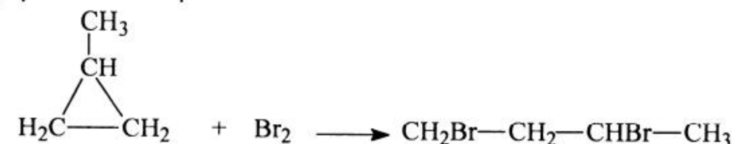
2. Phản ứng cộng

a) Xicloankan

- *Cộng H_2:* Xicloankan vòng 3 hoặc 4 cạnh có phản ứng cộng mở vòng thành ankan. *Ví dụ:*



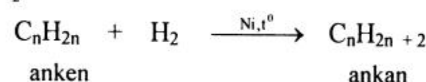
- *Cộng Br_2:* Chỉ có xicloankan vòng 3 cạnh mới có phản ứng cộng mở vòng với dung dịch brom. *Ví dụ:*



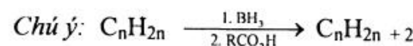
Chú ý: Các xicloankan đều không làm nhạt màu dung dịch $KMnO_4$.

b) Anken

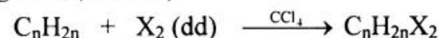
- *Cộng H_2 → ankan*



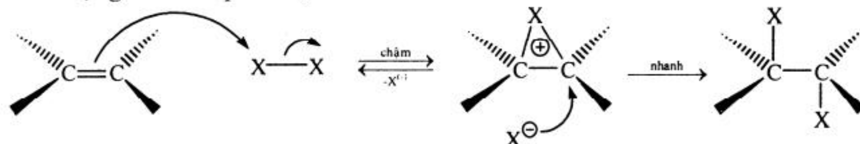
Chú ý:



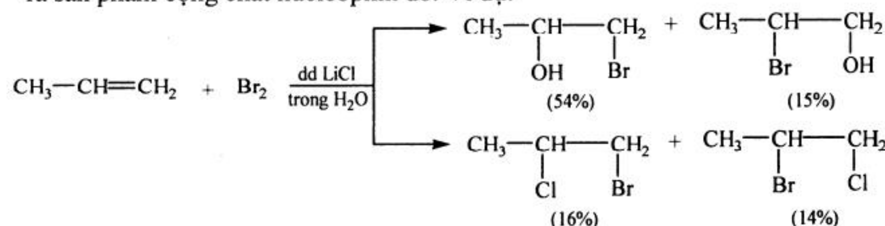
• *Cộng halogen X_2 (Cl_2, Br_2)*



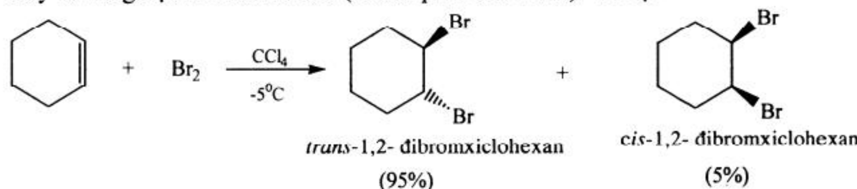
Cơ chế cộng electron phin A_E vào nối đôi:



Có nhiều dữ kiện thực nghiệm chứng minh cơ chế trên. Chẳng hạn, nếu trong hỗn hợp có mặt các chất nucleopin (khác X^-) như H_2O, CH_3OH, ... thì sẽ sinh ra sản phẩm cộng chất nucleophin đó. Ví dụ:

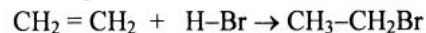


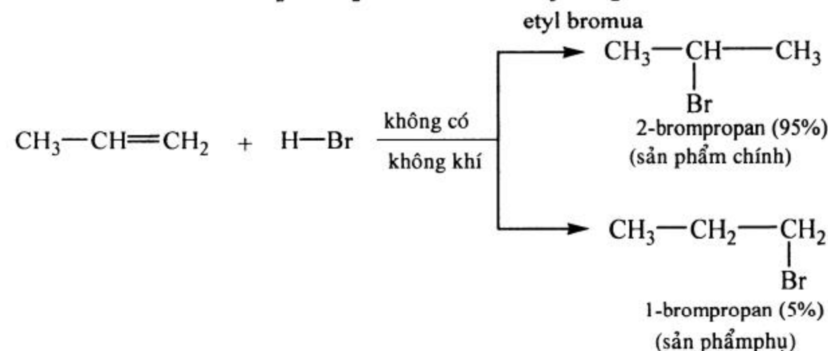
Những nghiên cứu hóa lập thể của phản ứng cũng chứng tỏ phản ứng cộng X_2 xảy ra từng bậc theo kiểu anti (từ hai phía đối nhau). Ví dụ:



• *Cộng hiđro halogenua*

Hiđro halogenua có thể cộng vào anken tạo thành dẫn xuất halogen. Ví dụ:

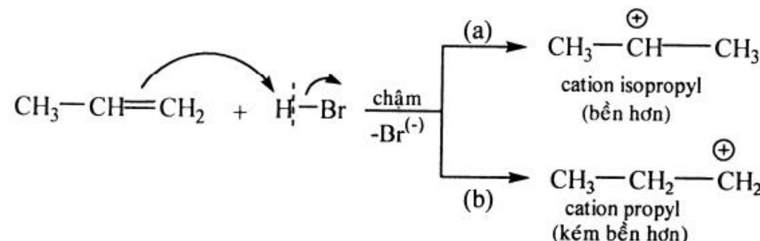




Quy tắc Maccôpnhicôp: Khi cộng một tác nhân bất đối HA (axit hoặc nước) vào liên kết đôi (C = C) của anken thì sản phẩm chính được tạo thành do phần dương của tác nhân (H^+) gắn vào C của nối đôi mang điện âm (cacbon có bậc thấp hơn) và phần mang điện âm của tác nhân (X^-) gắn vào cacbon của nối dôi mang điện dương (cacbon có bậc cao hơn).

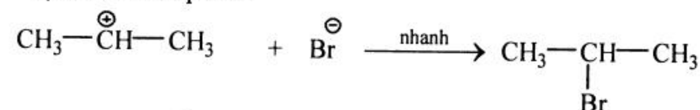
Để hiểu rõ quy tắc Maccopnhicop ta khảo sát cơ chế của phản ứng trên cộng. Đây là phản ứng cộng A_E vào nối đôi C=C xảy ra qua hai giai đoạn.

Giai đoạn 1: $H^{\delta+}$ cộng vào một trong hai nguyên tử cacbon của nối đôi, tạo ra cation:



Cation bậc II (isopropyl) bền hơn cation bậc II (propyl) nên phản ứng đi theo hướng (a) tạo ra sản phẩm chính.

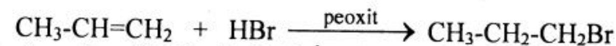
Giai đoạn 2: Cabocation sinh ra đều kém bền, nên chúng kết hợp ngay với $Br^{(-)}$ hoặc $Br^{\delta+}$ tạo thành sản phẩm.



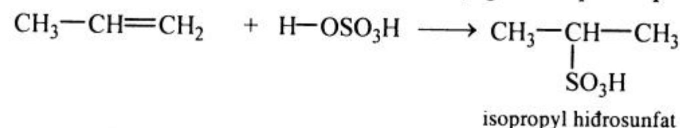


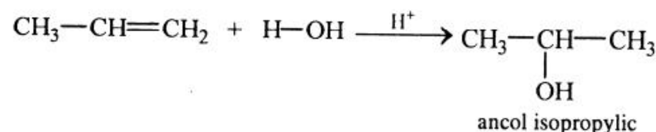
Khả năng phản ứng cộng HX vào anken: HI > HBr > HCl > HF

Chú ý: - Trong trường hợp cộng HBr vào anken, nếu có mặt peoxit thì phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc và sinh ra sản phẩm trái với qui tắc Maccopnhicop. Ví dụ:



- Các phản ứng cộng H_2SO_4, H_2O (chất xúc tác H^+) cũng xảy ra theo cơ chế cộng A_E như trên và do đó cũng tuân theo cơ chế cộng Maccopnhicop. Ví dụ:





- Muốn tạo ra ancol có nhóm OH đính vào cacbon bậc cao, người ta có thể thực hiện phản ứng cộng nhờ tính chất electrophin của Hg^{2+} ở $Hg(CH_3COO)_2$ trong dung dịch tetrahiđrofuran (THF).

$$R_2C{=}CHR' \xrightarrow[2.NaBH_4,OH^-]{1.Hg(CH_3COO)_2,THF,H_2O} R_2C(OH){-}CH_2R'$$

- Muốn nhận được ancol mà OH đính vào cacbon bậc thấp hơn, trước tiên người ta thực hiện phản ứng cộng BH_3 vào anken. Tiếp theo oxi hóa triankyl boran bằng H_2O_2 trong dung dịch kiềm.

$$R_2C{=}CHR' \xrightarrow[2.\ H_2O_2,OH^-]{1.\ BH_3} R_2CH{-}CH(OH)R'$$

c) Ankanđien

• *Cộng hiđro*

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

butađien — butan

$$CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2 + 2H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_3$$

isopren — isopentan

• *Cộng halogen (X_2) và hiđrohalogenua (HX)*

Butađien cũng như isopren có thể tham gia phản ứng cộng X_2, HX và thường tạo ra hỗn hợp các sản phẩm cộng – 1,2 và –1,4. Ở nhiệt độ thấp ưu tiên tạo ra ra sản phẩm cộng –1,2 ; nhiệt độ cao ưu tiên tạo ra sản phẩm cộng –1,4.

Ví dụ: (sản phẩm cộng – 1,2) (sản phẩm cộng – 1,4)

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{+Br_2} CH_2Br{-}CHBr{-}CH{=}CH_2 + CH_2Br{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$$

Ở – 80^0C:	80%	20%
Ở 40^0C:	20%	80%

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{+HBr} CH_3{-}CHBr{-}CH{=}CH_2 + CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$$

Ở – 80^0C:	80%	20%
Ở 40^0C:	20%	80%

• *Phản ứng cộng đóng vòng Đinxơ – Anđơ:*

Đây là phản ứng cộng 1,4 của một liên kết bội (đienophin) vào đien liên hợp tạo ra hợp chất vòng 6 cạnh. Ví dụ:

butađien + but-2-en → 4,5 - đimetylxiclohex-1-en

Chú ý:

+ Đien phải ở cấu dạng s-cis; dạng s-trans không phản ứng. Ví dụ:

S-cis-Đien (hoạt động) — *S-trans*-Đien (không hoạt động)

+ Các nhóm thế ở vị trí cis đầu mạch đien gây cản trở không gian ⇒ khó phản ứng.

+ Đien có nhóm thế đẩy electron (không gây cản trở không gian) ⇒ tăng khả năng phản ứng.

+ Đienophin có nhóm thế hút electron ⇒ tăng khả năng phản ứng.

+ Cấu hình của sản phẩm giống với cấu hình của đienophin.

+ Hướng của phản ứng:

R + X → R, X

R + X → R, X

R + X → R, X

R + X → R, X

• *Phản ứng cộng đóng vòng xiclopropan*

$$R_2C{=}CHR + :CH_2\ (CH_2N_2) \longrightarrow R_2C{-}CHR \text{ (vòng với } CH_2)$$

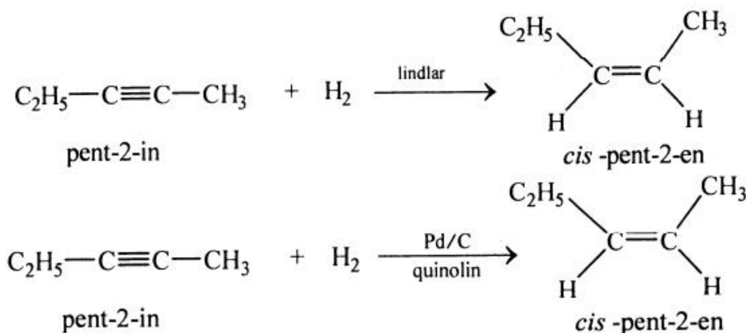
d) Ankin

• *Hiđro hóa xúc tác*

Phản ứng xảy ra qua 2 giai đoạn (giai đoạn 1 tạo sản phẩm dạng cis)

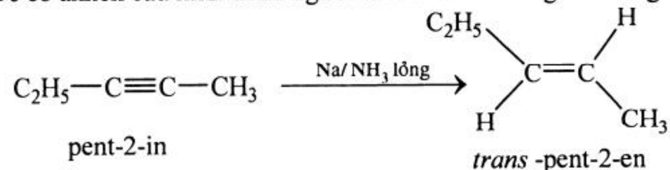
$$\text{Ankin} \xrightarrow[Ni,t^0]{+H_2} \text{Anken} \xrightarrow[Ni,t^0]{+H_2} \text{Ankan}$$

Muốn dừng phản ứng ở giai đoạn thứ nhất (anken) ngoài tỉ lệ 1 : 1 cần chú ý dùng chất xúc tác thích hợp. Chẳng hạn $Pd/PbCO_3$ phản hoạt hóa bằng $(CH_3COO)_2Pb$ (xúc tác Lindlar), hoặc Pd/C tẩm quinolin hay piriđin đều xúc tác cho phản ứng chỉ đến giai đoạn tạo ra anken có cấu hình cis. Ví dụ:



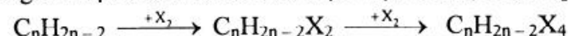
• *Khử bằng Na/NH₃ lỏng*

Để có anken cấu hình trans người ta khử ankin bằng Na trong NH_3 lỏng. Ví dụ:

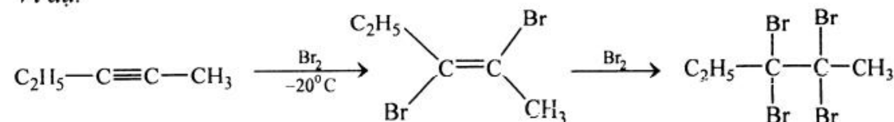


• *Cộng X_2 (X = Cl, Br)*

Phản ứng xảy ra qua hai giai đoạn (giai đoạn 1 cộng trans). Muốn dừng phản ứng ở giai đoạn thứ nhất thì cần thực hiện ở nhiệt độ thấp.



Ví dụ:

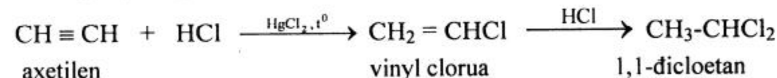


Nhận xét:

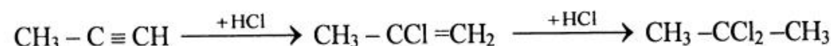
- Nói chung ankin làm mất màu nước brom chậm hơn anken.
- Khối lượng của bình đựng dung dịch brom tăng lên là khối lượng của ankin hấp thụ.

• *Cộng HX (X = Cl, Br, I)*

- Phản ứng xảy ra qua hai 2 giai đoạn và giai đoạn sau khó hơn giai đoạn trước

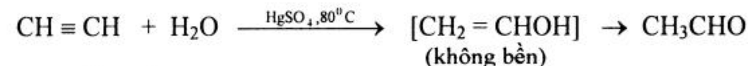


- Phản ứng cộng vào đồng đẳng axetilen tuân theo quy tắc Maccopnhicop:

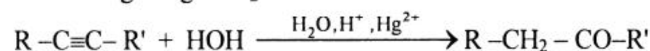


• *Cộng nước (hiđrat hóa)*

- Axetilen + H_2O → Anđehit axetic

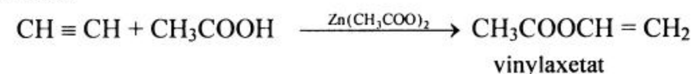


- Các đồng đẳng + H_2O → Xeton



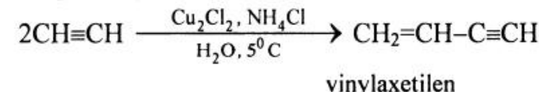
Nhận xét: Nếu một hiđrocacbon tác dụng với nước tạo ra anđehit axetic thì hiđrocacbon đó là axetilen.

• *Cộng axit axetic*

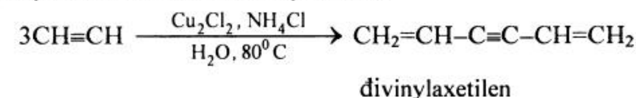


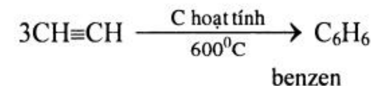
• *Phản ứng oligome hóa*

Ankin không dễ dàng trùng hợp thành polime như anken. Khi có mặt chất xúc tác thích hợp chúng bị oligome hóa thành đime, trime, tetrame, ...



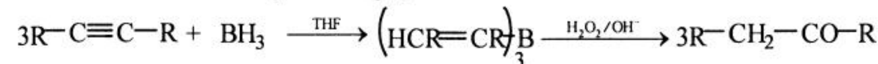
Ở nhiệt độ cao hơn có thể thu được trime:





• *Cộng bohiđrua*

Hi đrobo hóa ankin xảy ra tương tự như hiđrobo hóa anken.

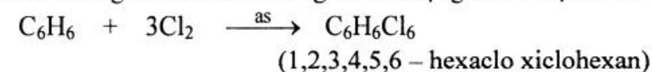


Với ank-1-in phản ứng với BH_3 tạo ra hỗn hợp các sản phẩm polime hóa, vì vậy người ta thay BH_3 bằng các dẫn xuất với gốc hiđrocacbon kích thước lớn để phản ứng dừng lại ở giai đoạn tạo thành vinyl boran.

e) Benzen và ankylbenzen

• *Cộng Cl_2*

Benzen và các ankylbenzen không làm mất màu dung dịch brom như các hiđrocacbon không no. Khi chiếu sáng benzen cộng với clo tạo thành $C_6H_6Cl_6$.

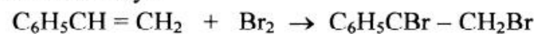


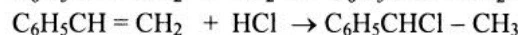
• *Cộng H_2*



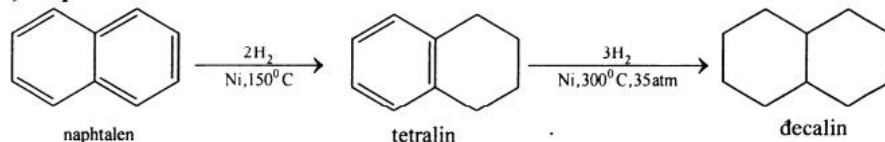
g) Stiren

Tương tự như anken, stiren có phản ứng cộng halogen (Cl_2, Br_2), hiđrohalogenua (HCl, HBr) vào nhóm vinyl.



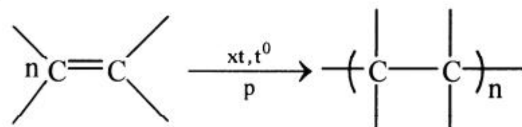


h) Naphtalen

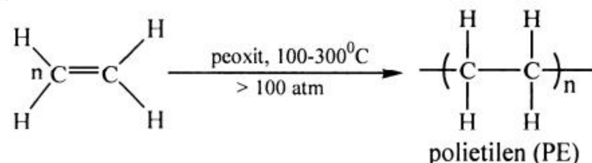


3. Trùng hợp

a) Anken

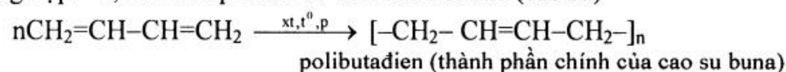


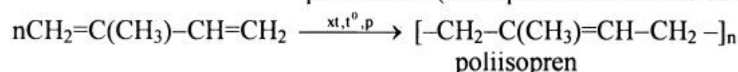
Ví dụ:



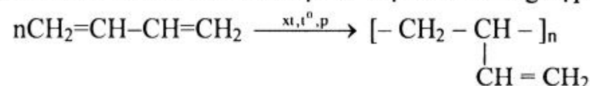
b) Ankađien

- Trùng hợp – 1,4 để cho polime có tính đàn hồi cao (cao su)

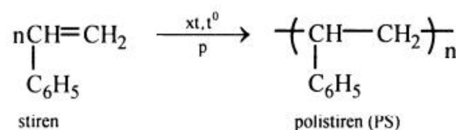




- Một phần có thể trùng hợp –1,2 để tạo thành polime không đàn hồi. Điều này giải thích tính đàn hồi kém của một số loại cao su tổng hợp.

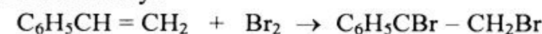


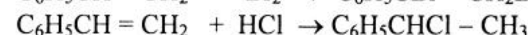
c) Stiren



g) Stiren

Tương tự như anken, stiren có phản ứng cộng halogen (Cl_2, Br_2), hiđrohalogenua (HCl, HBr) vào nhóm vinyl.



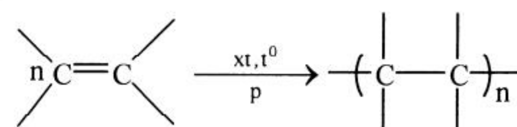


h) Naphtalen

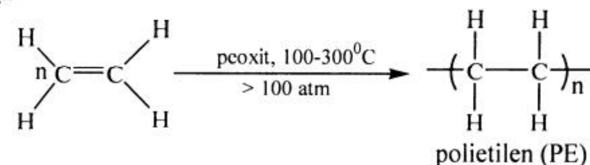


3. Trùng hợp

a) Anken

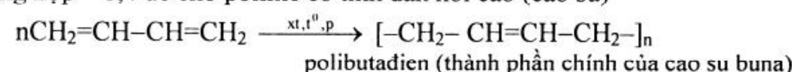


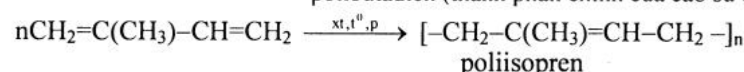
Ví dụ:



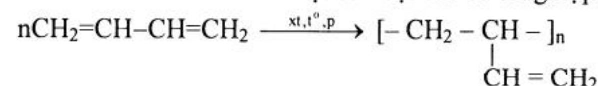
b) Ankađien

- Trùng hợp – 1,4 để cho polime có tính đàn hồi cao (cao su)

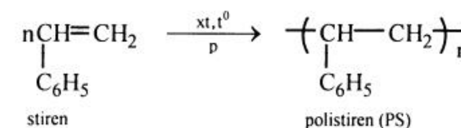


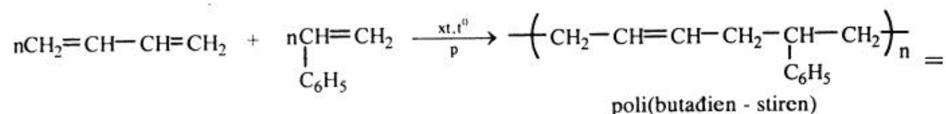


- Một phần có thể trùng hợp –1,2 để tạo thành polime không đàn hồi. Điều này giải thích tính đàn hồi kém của một số loại cao su tổng hợp.



c) Stiren

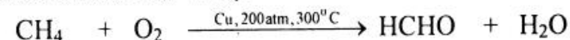




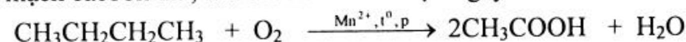
3. Phản ứng oxi hoá không hoàn toàn

a) Ankan

- Nếu không đủ oxi, ankan bị cháy không hoàn toàn, khi đó ngoài CO_2 và H_2O còn tạo ra các sản phẩm như CO, muội than, không những làm giảm năng suất tỏa nhiệt mà còn gây độc hại cho môi trường.
- Khi có chất xúc tác, nhiệt độ thích hợp, ankan bị oxi hóa không hoàn toàn tạo thành dẫn xuất chứa oxi. Ví dụ:



- Nếu mạch cacbon dài, khi oxi hóa có thể bị bẻ gãy:

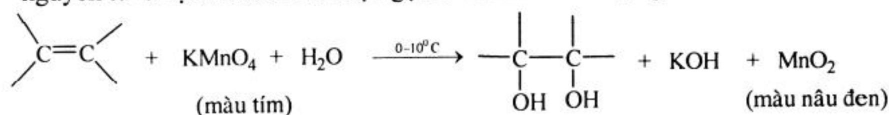


b) Anken

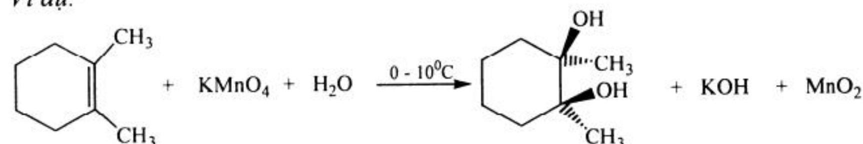
- *Oxi hóa giữ nguyên mạch cacbon*

- Oxi hóa thành glicol

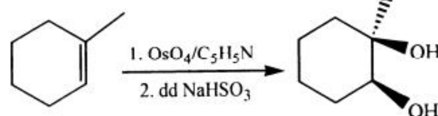
Dung dịch $KMnO_4$ lạnh oxi hóa anken thành điol với hai nhóm hiđroxi ở hai nguyên tử C cạnh nhau nên được gọi là vininal điol hoặc glicol có cấu hình cis:



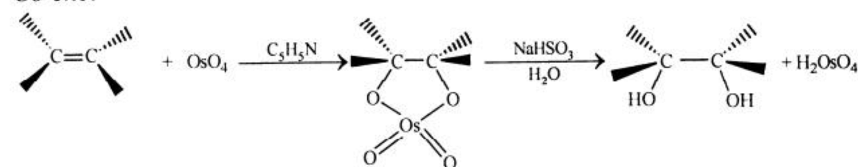
Ví dụ:



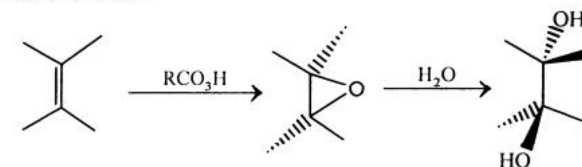
Để nâng cao hiệu suất tạo thành glicol, tránh phản ứng làm gãy mạch cacbon, trong tổng hợp hữu cơ người ta dùng osimi tetraoxit, OsO_4. Ví dụ:



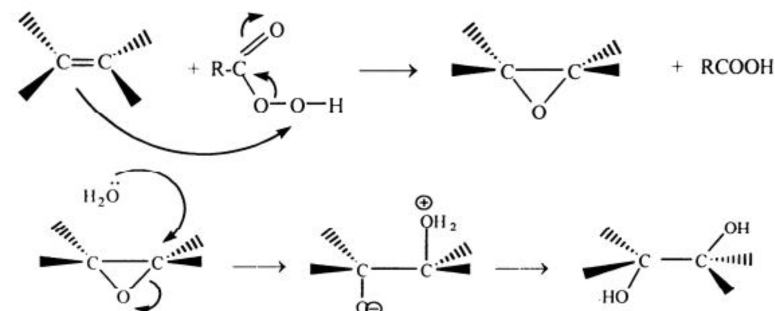
Cơ chế:



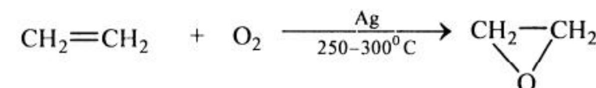
- Oxi hóa thành anken oxit

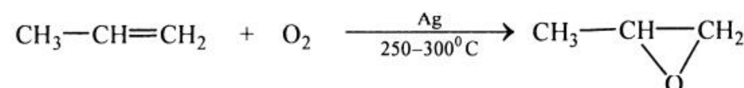


Cơ chế:

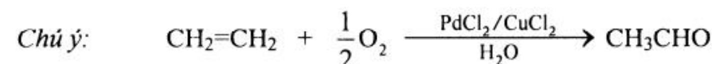


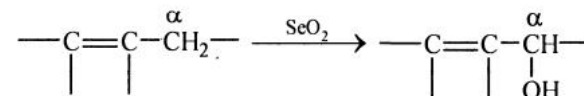
Etilen oxit và propilen oxit được điều chế trong công nghiệp bằng cách oxi hóa anken tương ứng bởi oxi hóa không khí với xúc tác Ag ở 250 - 300°C.





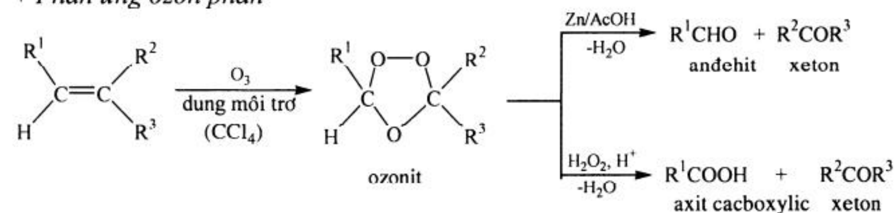
Chú ý: $CH_2{=}CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[H_2O]{PdCl_2/CuCl_2} CH_3CHO$





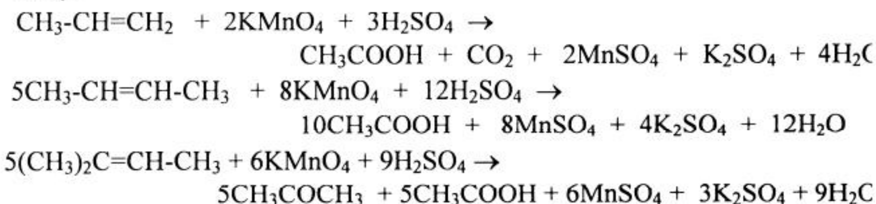
- *Oxi hóa cắt mạch*

+ Phản ứng ozon phân



+ *Phản ứng với dung dịch $KMnO_4$ hay $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$*

Nhóm RCH= bị oxi hóa thành axit cacboxylic R-COOH, nhóm H_2C= bị ox hóa thành CO_2 và H_2O, nhóm R_2C= bị oxi hóa thành xeton R_2C=O. Nếu dùn dung dịch $KMnO_4$ trong H_2SO_4 nóng thì cả xeton cũng bị oxi hóa thành axi Ví dụ:



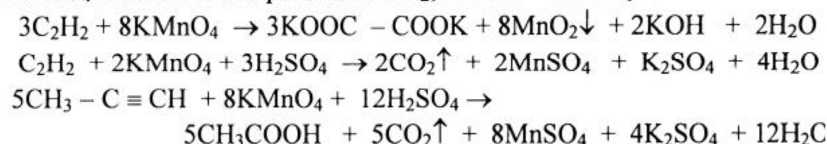
$$CH_3\text{-}CH=CH_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow CH_3COOH + CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O$$

$$5CH_3\text{-}CH=CH\text{-}CH_3 + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 \rightarrow 10CH_3COOH + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 12H_2O$$

$$5(CH_3)_2C=CH\text{-}CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3COCH_3 + 5CH_3COOH + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 9H_2O$$

c) Ankin

Phản ứng oxi hóa bởi dung dịch $KMnO_4$: Tương tự anken, ankin dễ bị oxi hó bởi $KMnO_4$ sinh ra các sản phẩm như CO_2, HOOC – COOH, …



$$3C_2H_2 + 8KMnO_4 \rightarrow 3KOOC - COOK + 8MnO_2\downarrow + 2KOH + 2H_2O$$

$$C_2H_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2CO_2\uparrow + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O$$

$$5CH_3 - C \equiv CH + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3COOH + 5CO_2\uparrow + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 12H_2O$$

Nhận xét: Có thể dùng phản ứng làm mất màu dung dịch thuốc tím để nhậi biết các ankin. So với anken thì tốc độ phản ứng diễn ra chậm hơn.

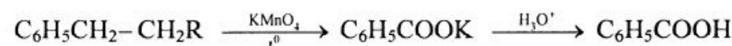
d) Benzen và ankylbenzen

- Khác với etilen và axetilen, benzen không phản ứng với dung dịch $KMnO_4$.
- Toluen và các đồng đẳng khi đun nóng với dung dịch $KMnO_4$ (hoặc $K_2Cr_2O_7$ sẽ bị oxi hóa ở mạch nhánh (nhóm ankyl) tạo ra muối và axit hữu cơ. Phản ứn này dùng để nhận biết toluen:



$$C_6H_5CH_3 + 2KMnO_4 \xrightarrow{t^0} C_6H_5COOK + 2MnO_2\downarrow + KOH + H_2O$$

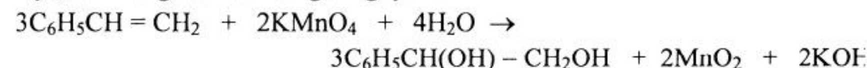
Nhận xét: Nếu nhóm ankyl ở vòng benzen dài hơn nhóm $-CH_3$ thì phản ứn oxi hóa mạch nhánh vẫn ưu tiên xảy ra ở vị trí α đối với vòng.



$$C_6H_5CH_2-CH_2R \xrightarrow[t^0]{KMnO_4} C_6H_5COOK \xrightarrow{H_3O^+} C_6H_5COOH$$

e) Stiren

Giống như etilen, stiren làm mất màu dung dịch $KMnO_4$ và bị oxi hóa ở nhón vinyl, còn vòng benzen vẫn giữ nguyên.

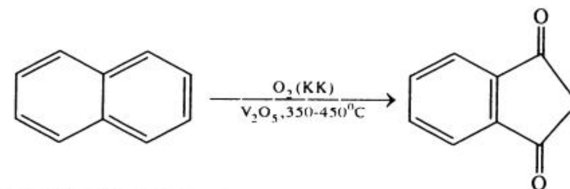


$$3C_6H_5CH = CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3C_6H_5CH(OH) - CH_2OH + 2MnO_2 + 2KOH$$

Phản ứng trên dùng để nhận biết stiren.

g) Naphtalen

Naphtalen không bị oxi hóa bởi dung dịch $KMnO_4$. Khi có V_2O_5 làm xúc tác, ở nhiệt độ cao nó bị oxi hóa bởi oxi không khí.



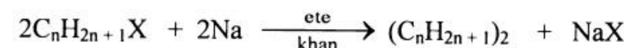
II. ĐIỀU CHẾ HIĐROCACBON

1. Ankan

a) Khai thác từ dầu mỏ, khí thiên nhiên qua các con đường crackinh và chưng cất phân đoạn

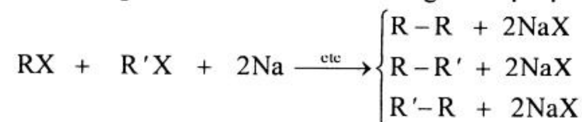
b) Phương pháp tăng mạch cacbon

• Tổng hợp Wurtz (Pháp, 1855)



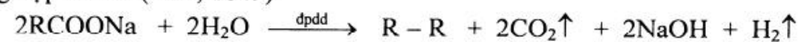
$$2C_nH_{2n+1}X + 2Na \xrightarrow[khan]{ete} (C_nH_{2n+1})_2 + NaX$$

Chú ý: Nếu dùng hai loại dẫn xuất halogen có gốc ankyl khác nhau sẽ thu được hỗn hợp 3 ankan song khó tách khỏi nhau vì chúng có nhiệt độ sôi xấp xỉ bằng nhau:



$$RX + R'X + 2Na \xrightarrow{ete} \begin{cases} R-R + 2NaX \\ R-R' + 2NaX \\ R'-R + 2NaX \end{cases}$$

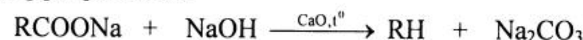
• Tổng hợp Kolbe (Đức, 1849)



$$2RCOONa + 2H_2O \xrightarrow{dpdd} R-R + 2CO_2\uparrow + 2NaOH + H_2\uparrow$$

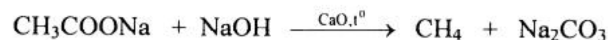
c) Phương pháp giảm mạch cacbon

• Phương pháp Dumas:

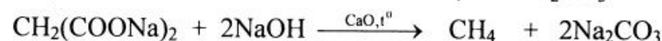


$$RCOONa + NaOH \xrightarrow{CaO,t^0} RH + Na_2CO_3$$

Ví dụ.

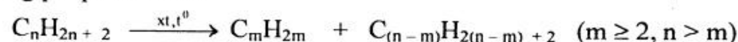


$$CH_3COONa + NaOH \xrightarrow{CaO,t^0} CH_4 + Na_2CO_3$$



$$CH_2(COONa)_2 + 2NaOH \xrightarrow{CaO,t^0} CH_4 + 2Na_2CO_3$$

• Phương pháp crackinh:



$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow{xt,t^0} C_mH_{2m} + C_{(n-m)}H_{2(n-m)+2} \quad (m \geq 2, n > m)$$

d) Phương pháp giữ nguyên mạch cacbon

• Hiđro hóa anken, ankin, ankađien tương ứng:

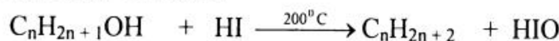


$$C_nH_{2n} + H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} C_nH_{2n+2}$$



$$C_nH_{2n-2} + 2H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} C_nH_{2n+2}$$

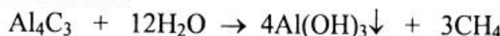
• Đi từ ancol no, đơn chức:



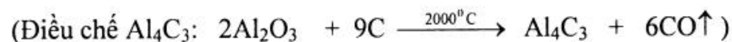
$$C_nH_{2n+1}OH + HI \xrightarrow{200^0C} C_nH_{2n+2} + HIO$$

e) Một số phương pháp khác

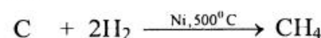
• *Từ nhôm cacbua*



$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3\downarrow + 3CH_4$$



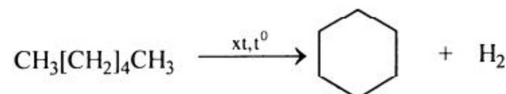
• *Từ C và H_2*



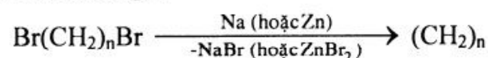
2. Xicloankan

Ngoài việc tách trực tiếp từ quá trình chưng cất dầu mỏ, xicloankan còn được điều chế bằng phương pháp đóng vòng từ các hợp chất không vòng. Ví dụ:

• Từ ankan

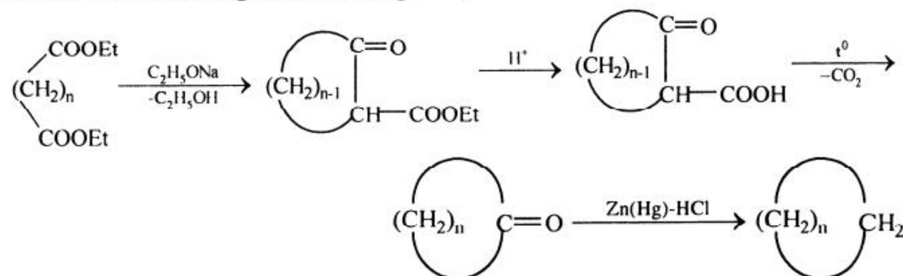


• Từ dẫn xuất đihalogen



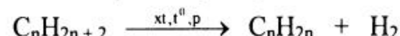
Phản ứng cho hiệu suất tốt khi n = 5, 6; hiệu suất thấp khi n = 3, 4; rất thấp khi n > 6.

• Điều chế xeton vòng rồi khử chúng

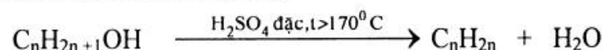


3. Anken

a) Đềhiđro hoá ankan tương ứng

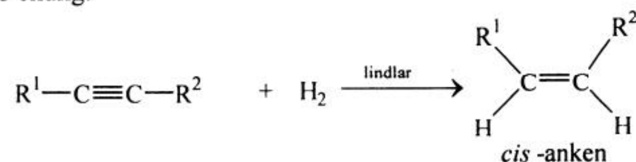


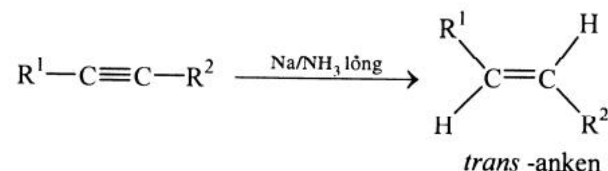
b) Đềhiđrat hóa ancol tương ứng



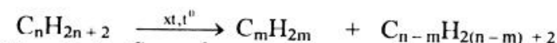
c) Cộng H_2 vào ankin

Sơ đồ chung:

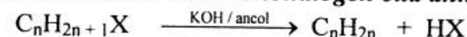




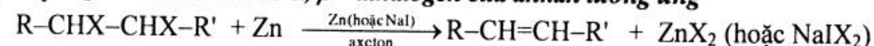
d) Crackinh ankan



e) Loại HX ra khỏi dẫn xuất monohalogen của ankan tương ứng

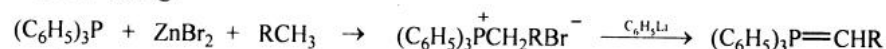


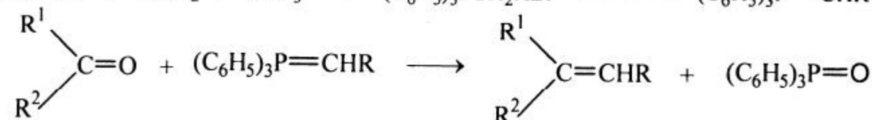
g) Loại X_2 ra khỏi dẫn xuất α, β – đihalogen của ankan tương ứng



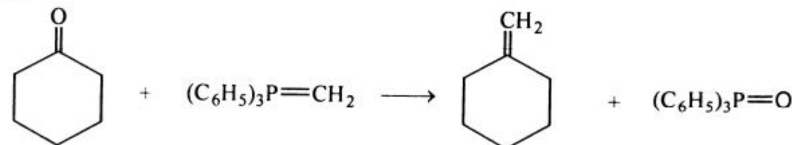
h) Ngưng tụ hợp chất cacbonyl với photphoylit

Sơ đồ chung:





Phản ứng này được gọi là phản ứng Vittic (Wittig), nó đặc biệt ở chỗ dễ dàng điều chế được các anken mà các phản ứng khác khó có thể điều chế được. Ví dụ:



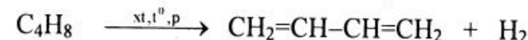
4. Ankađien

4.1. Trong công nghiệp

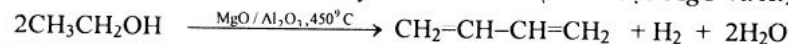
a) Điều chế buta – 1,3 – đien

• *Đềhiđro hóa butan hoặc buten ở nhiệt độ cao (600^0C) có mặt chất xúc tác (Cr_2O_3):*

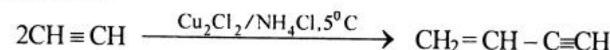


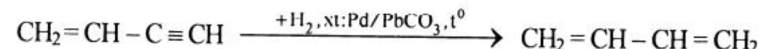


• *Đềhiđro hóa và hiđrat hóa ancol etylic nhờ xúc tác (ZnO hoặc MgO và Al_2O_3)*



c) Đi từ axetilen



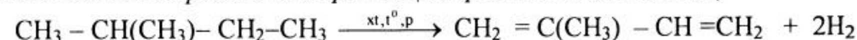


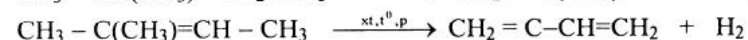
- *Tổng hợp Konbe*



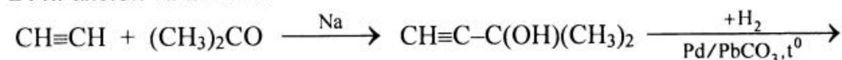
b) Điều chế isopren

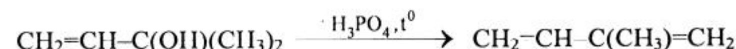
- *Đề hiđro hóa isopentan và isopenten (sản phẩm crackinh dầu mỏ)*





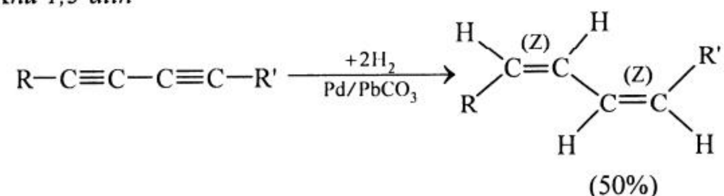
- *Đi từ axeton và axetilen*



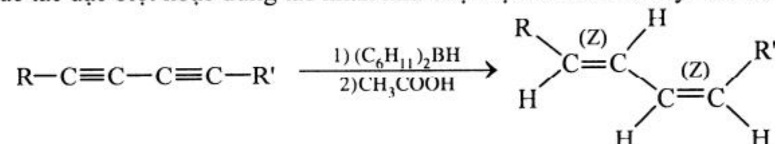


4.2. Trong phòng thí nghiệm

a) Khử 1,3-điin

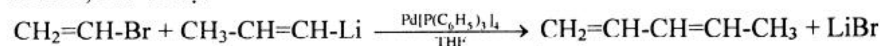


Để khử 1,3-điin một cách chọn lọc thành (Z, Z) - 1,3 - đien, người ta dùng chất xúc tác đặc biệt hoặc dùng tác nhân khử chọn lọc là đixiclohexyl boran.



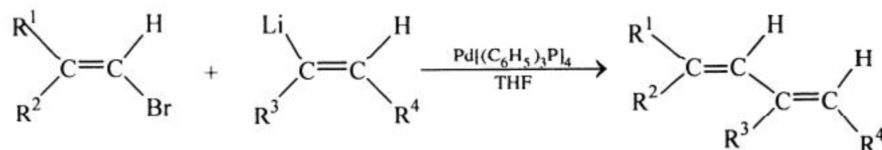
b) Đi từ hợp chất vinyl cơ kim

Phương pháp hiện đại để tổng hợp 1,3-dien là dựa trên phản ứng ghép của hợp chất vinyl cơ kim dưới tác dụng xúc tác của phức chất các kim loại chuyển tiếp như Pd, Ni. Ví dụ:



Phản ứng ghép loại này có tính đặc thù lập thể: cấu hình của đien được quy định bởi cấu hình của vinyl halogenua và vinyl cơ kim.

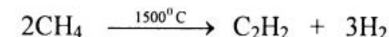
Ví dụ:



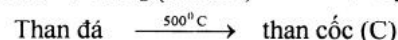
5. Ankin

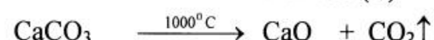
a) Điều chế axetilen

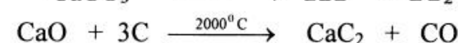
- *Từ metan:* Phương pháp chính để điều chế axetilen trong công nghiệp hiện nay là nhiệt phân metan ở 1500^0C, phản ứng thu nhiệt mạnh:

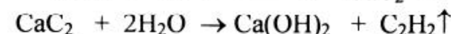


- *Từ than đá, đá vôi* → CaC_2 (đất đèn) $\xrightarrow{+H_2O}$ C_2H_2





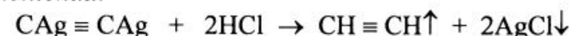


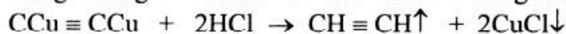


Nhận xét: Ở những nơi công nghiệp dầu khí chưa phát triển người ta thường điều chế C_2H_2 theo phương pháp trên.

- *Từ C và H_2:* $2C + H_2 \xrightarrow[\text{điện}]{\text{hồ quang}} C_2H_2$

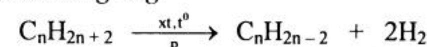
- *Từ muối axetilenua:*



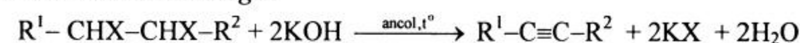


b) Điều chế đồng đẳng của axetin

- *Đềhiđro hóa ankan tương ứng*

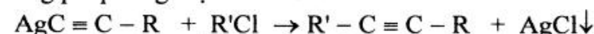


- *Đi từ dẫn xuất đihalogen*



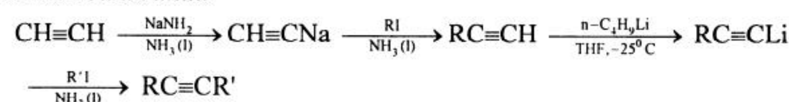
- *Đi từ dẫn xuất chứa Ag của ankin và dẫn xuất chứa halogen của ankan:*

- Phương pháp tăng mạch cacbon:



- Phản ứng tương tự đối với dẫn xuất chứa Cu của ankin.

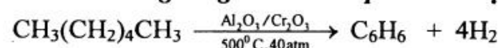
- *Ankin hóa ankinua*

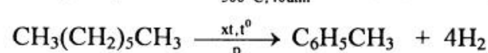


6. Benzen và ankylbenzen

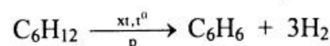
a) Chưng cất nhựa than đá và rifominh dầu mỏ thu được một lượng lớn benzen, toluen và naphtalen (dùng trong công nghiệp)

b) Đềhiđro hóa đóng vòng hexan và heptan thu được benzen và toluen



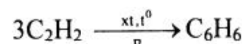


c) Đềhiđro hóa xicloankan hoặc metylxicloankan



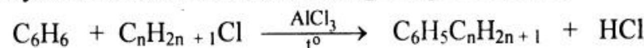
$$C_6H_{12} \xrightarrow[p]{xt,t^0} C_6H_6 + 3H_2$$

d) Trime hóa axetilen



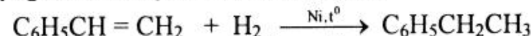
$$3C_2H_2 \xrightarrow[p]{xt,t^0} C_6H_6$$

e) Ankyl hóa benzen để điều chế đồng đẳng của benzen



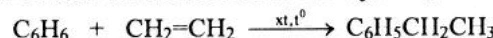
$$C_6H_6 + C_nH_{2n+1}Cl \xrightarrow[t^0]{AlCl_3} C_6H_5C_nH_{2n+1} + HCl$$

g) Cộng H_2 vào mạch nhánh không no



$$C_6H_5CH = CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} C_6H_5CH_2CH_3$$

h) Từ benzen và etilen để điều chế etylbenzen



$$C_6H_6 + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{xt,t^0} C_6H_5CH_2CH_3$$

III. TECPEN

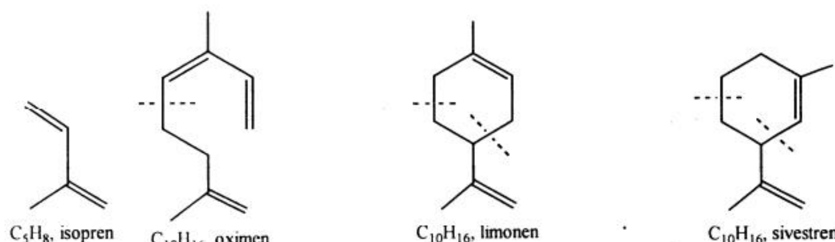
1. Khái niệm chung về tecpen

a) Thành phần

Tecpen là tên gọi nhóm hiđrocacbon không no thường có công thức chung là $(C_5H_8)_n$ ($n \geq 2$), thường gặp trong giới thực vật. Tecpen có nhiều trong tinh dầu thảo mộc như tinh dầu thông, sả, quế, chanh, cam, ...

b) Cấu tạo

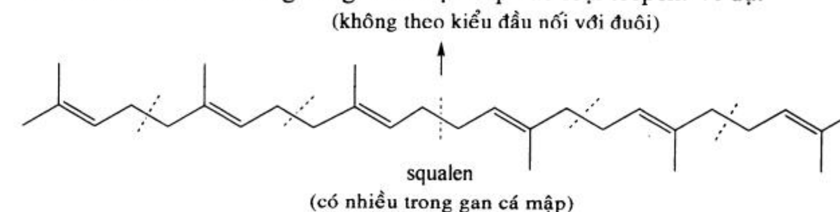
Ngay từ năm 1887, Otto Wllach đã nhận thấy đặc điểm chung trong cấu trúc của tecpen là gồm từ các mắt xích giống như isopren hợp thành. Sau đó, nhờ các nghiên cứu tổng kết các tecpen đã biết, L.Rugiska (1921) đã nêu ra quy tắc isopren nói rằng "tecpen dường như được tạo thành do isopren kết hợp với nhau theo kiểu "đầu nối với đuôi". Ví dụ:



(trong tinh dầu lá húng quế) (trong tinh dầu chanh,bưởi) (từ dầu Pinuc sivestris)

Các dẫn xuất chứa oxi của tecpen như ancol tecpen, anđehit và xeton tecpen este tecpen và cả axit cacboxylic, peoxit tecpen cũng được tách ra từ tinh dầu Chúng thường có mùi thơm hấp dẫn hơn là các hiđrocacbon tecpen. Chúng có bộ khung cacbon như tecpen nên gọi là tecpenoit. Tecpen và tecpenoit thường được gọi đơn giản là tecpen, đôi khi còn gọi là isoprenoit để nhấn mạnh rằng nó gồm các mắt xích có khung cacbon giống với isopren.

Người ta cũng tìm ra nhiều loại hợp chất thiên nhiên mà bộ khung cacbon gồm từ các mắt xích giống isopren nhưng có chỗ kết hợp với nhau không theo kiểu "đầu nối với đuôi" nhưng cũng vẫn được xếp vào loại tecpen. Ví dụ:



c) Phân loại

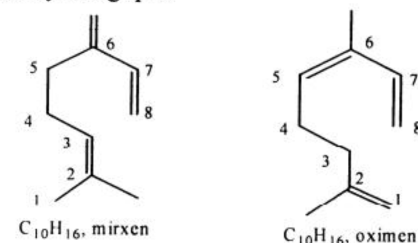
Tecpen được phân loại theo số lượng mắt xích iso-C_5 như sau:

Loại tecpen	***Khung cacbon***	***Số lượng C***	***Thí dụ***
Monotecpen	$(iso\text{-}C_5)_2$	10	$C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{16}O$
Secquitecpen	$(iso\text{-}C_5)_3$	15	$C_{15}H_{24}$, $C_{15}H_{24}O$, $C_{15}H_{22}O$
Đitecpen	$(iso\text{-}C_5)_4$	20	$C_{20}H_{32}$, $C_{20}H_{32}O$, $C_{20}H_{30}O$
Tritecpen	$(iso\text{-}C_5)_6$	30	$C_{30}H_{50}$, $C_{30}H_{50}O$
Tetratecpen	$(iso\text{-}C_5)_8$	40	$C_{40}H_{56}$

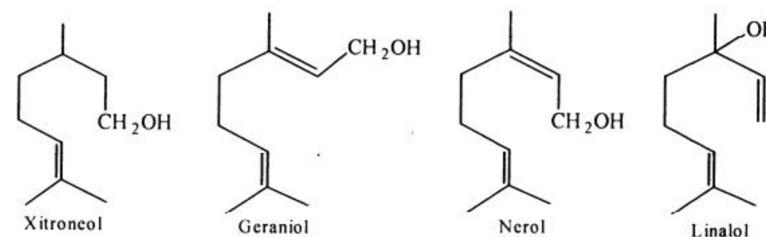
II. MONOTECPEN

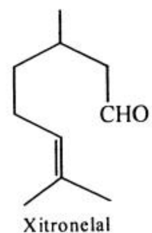
1. Monotecpen không vòng

Trong tự nhiên thường gặp mirxen tách được từ tinh dầu nguyệt quế và oximen tách được từ lá cây húng quế.

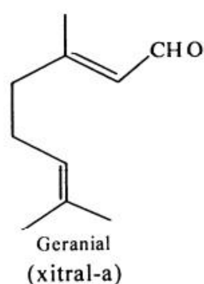


Tương ứng với hai khung hiđrocacbon tecpen trên có những dẫn xuất chứa oxi có mùi thơm đặc trưng, tách được từ tinh dầu hoa hồng, tinh dầu sả, tinh dầu chanh ...

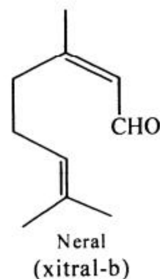




Xitronelal



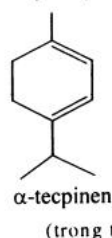
Geranial
(xitral-a)

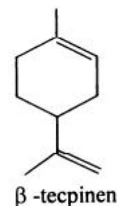


Neral
(xitral-b)

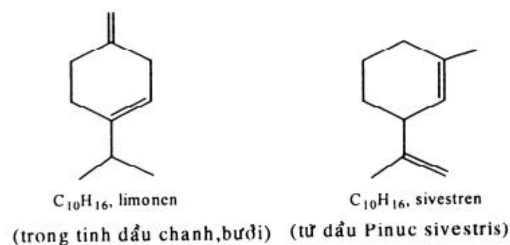
2. Monotecpen vòng

a) Loại một vòng

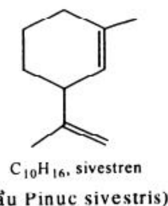




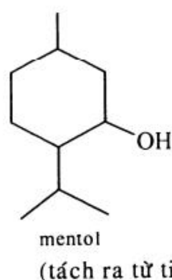
α-tecpinen β-tecpinen
(trong tinh dầu thông)



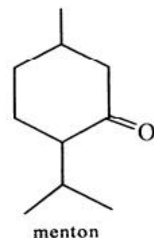
$C_{10}H_{16}$, limonen
(trong tinh dầu chanh,bưởi)



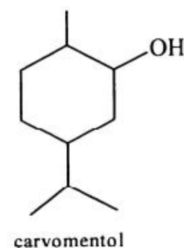
$C_{10}H_{16}$, sivestren
(từ dầu Pinuc sivestris)



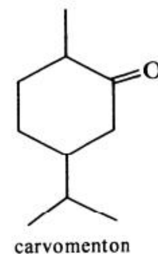
mentol



menton



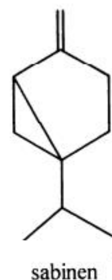
carvomentol



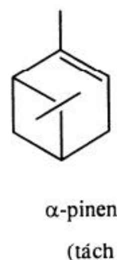
carvomenton

(tách ra từ tinh dầu bạc hà)

b) Loại hai vòng



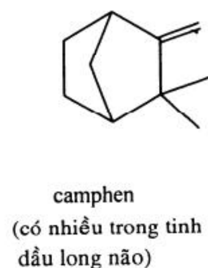
sabinen
(tách ra từ dầu
Juniperus sabina)



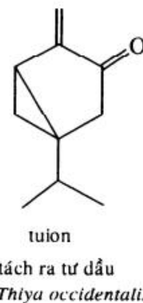
α-pinen
(tách từ dầu thông)



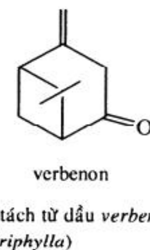
β -pinen



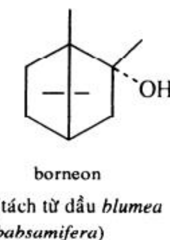
camphen
(có nhiều trong tinh
dầu long não)



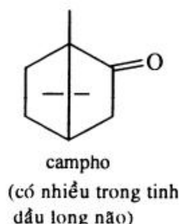
tuion
(tách ra từ dầu
Thiya occidentalis)



verbenon
(tách từ dầu *verbena
triphylla*)



borneon
(tách từ dầu *blumea
babsamifera*)

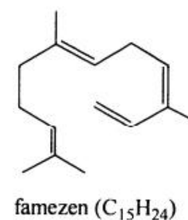


campho
(có nhiều trong tinh
dầu long não)

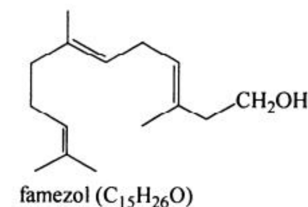
3. Secquitecpen

a) Loại không vòng

Tiêu biểu cho loại này là farnezen và farnezol được tách ra từ tinh dầu cam quýt.



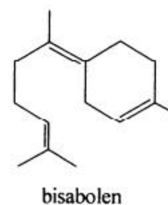
famezen ($C_{15}H_{24}$)



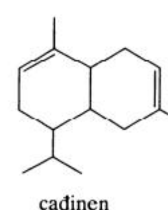
famezol ($C_{15}H_{26}O$)

b) Loại vòng

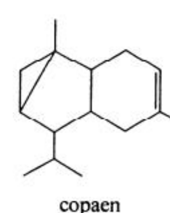
Loại này rất phổ biến trong giới thực vật. Chúng có cấu tạo phức tạp, phân tử gồm các vòng từ 3 cạnh đến 9 cạnh.



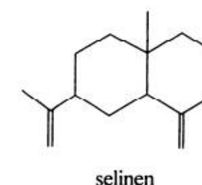
bisabolen



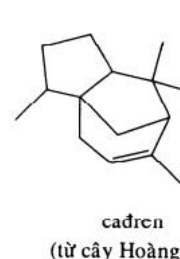
cađinen



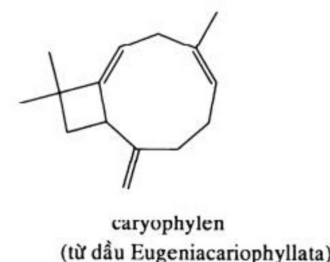
copaen



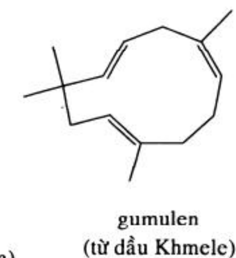
selinen



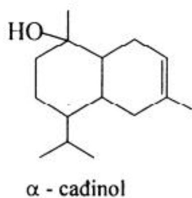
cađren
(từ cây Hoàng đàn)



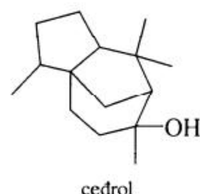
caryophylen
(từ dầu Eugeniacariophyllata)



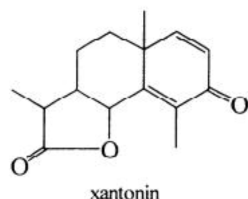
gumulen
(từ dầu Khmele)



α - cađinol



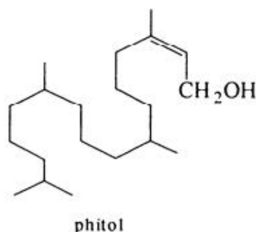
cedrol



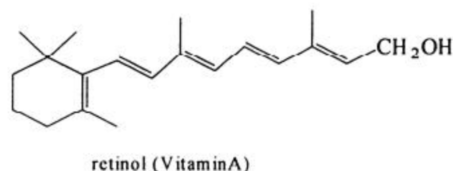
xantonin

4. Đitecpen

Có giá trị quan trọng là phitol ($C_{20}H_{39}OH$) và retinol ($C_{20}H_{29}OH$).



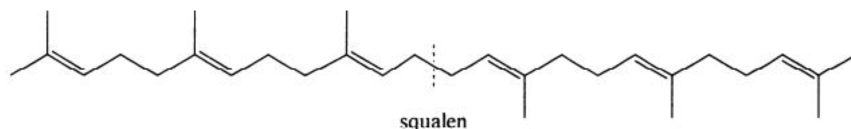
phitol



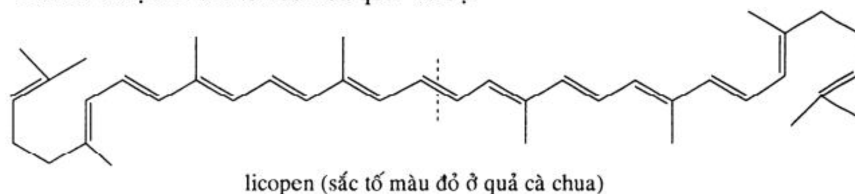
retinol (VitaminA)

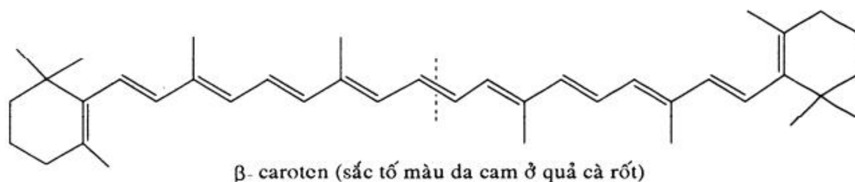
5. Tritecpen và tetratecpen

- Hiđrocacbon tritecpen phổ biến và quan trọng nhất là squalen ($C_{30}H_{50}$) (có nhiều trong dầu gan cá mập), được dùng làm nguyên liệu trong sinh tổng hợp nhiều steroit.


squalen

- Hiđrocacbon tetratecpen gặp rất ít trong thiên nhiên. Chúng có màu từ vàng đến đỏ và tạo ra sắc tố của hoa quả. Ví dụ:


licopen (sắc tố màu đỏ ở quả cà chua)

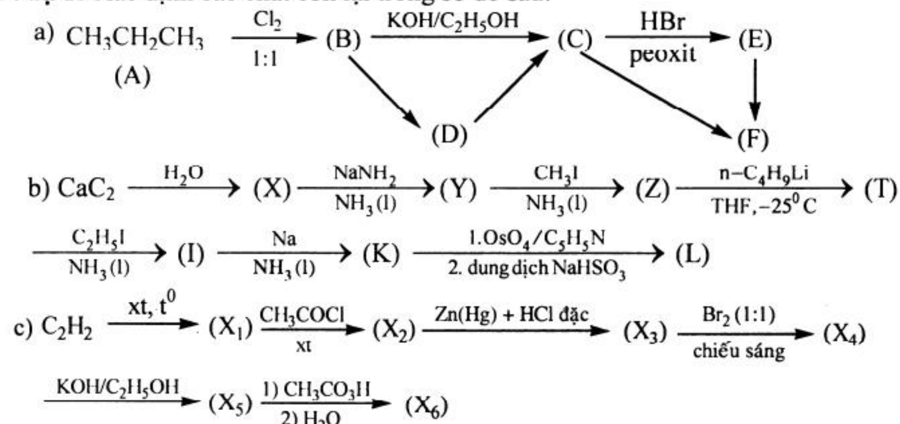

β- caroten (sắc tố màu da cam ở quả cà rốt)

B. PHƯƠNG PHÁP GIẢI NHANH CÁC DẠNG BÀI TẬP

DẠNG 1: HOÀN THÀNH SƠ ĐỒ CHUYỂN HÓA

Phương pháp: Nắm vững tính chất hoá học, cơ chế phản ứng và phương pháp điều chế của các hiđrocacbon.

Ví dụ 1: Xác định các chất còn lại trong sơ đồ sau:



a) $CH_3CH_2CH_3$ (A) $\xrightarrow[1:1]{Cl_2}$ (B) $\xrightarrow{KOH/C_2H_5OH}$ (C) $\xrightarrow[peoxit]{HBr}$ (E) → (F); (B) → (D) → (C); (C) → (F)

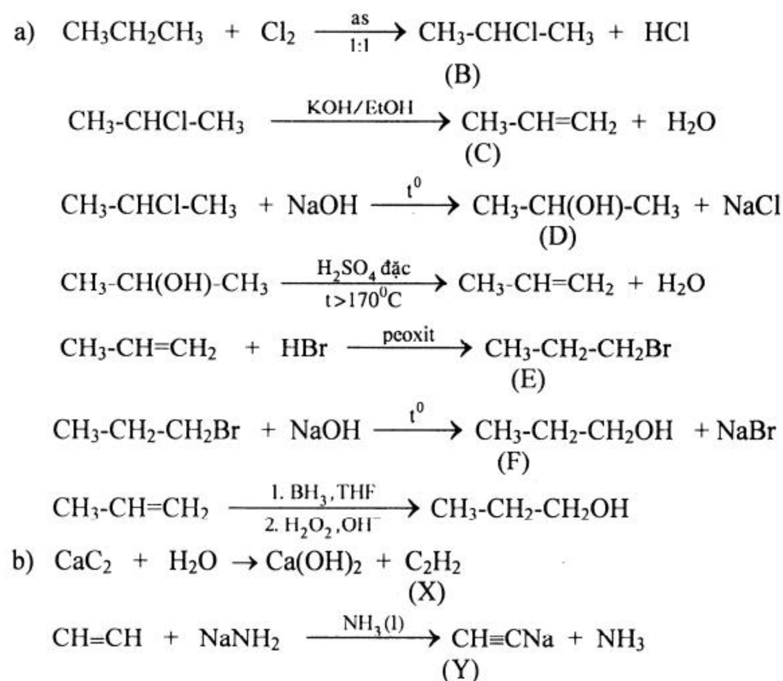
b) $CaC_2 \xrightarrow{H_2O} (X) \xrightarrow[NH_3(l)]{NaNH_2} (Y) \xrightarrow[NH_3(l)]{CH_3I} (Z) \xrightarrow[THF,-25^0C]{n-C_4H_9Li} (T)$

$\xrightarrow[NH_3(l)]{C_2H_5I} (I) \xrightarrow[NH_3(l)]{Na} (K) \xrightarrow[2.\ dung\ dịch\ NaHSO_3]{1. OsO_4/C_5H_5N} (L)$

c) $C_2H_2 \xrightarrow{xt,\ t^0} (X_1) \xrightarrow[xt]{CH_3COCl} (X_2) \xrightarrow{Zn(Hg)\ +\ HCl\ đặc} (X_3) \xrightarrow[chiếu\ sáng]{Br_2\ (1:1)} (X_4)$

$\xrightarrow{KOH/C_2H_5OH} (X_5) \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ CH_3CO_3H} (X_6)$

Giải



a) $CH_3CH_2CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[1:1]{as} CH_3\text{-}CHCl\text{-}CH_3 + HCl$ (B)

$CH_3\text{-}CHCl\text{-}CH_3 \xrightarrow{KOH/EtOH} CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + H_2O$ (C)

$CH_3\text{-}CHCl\text{-}CH_3 + NaOH \xrightarrow{t^0} CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3 + NaCl$ (D)

$CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3 \xrightarrow[t>170^0C]{H_2SO_4\ đặc} CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + H_2O$

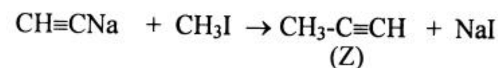
$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow{peoxit} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2Br$ (E)

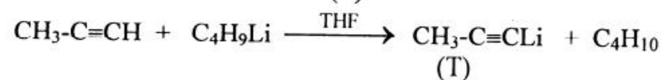
$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2Br + NaOH \xrightarrow{t^0} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH + NaBr$ (F)

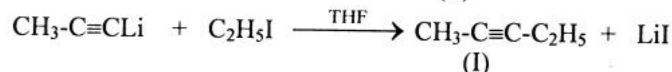
$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[2.\ H_2O_2,\ OH^-]{1.\ BH_3,\ THF} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$

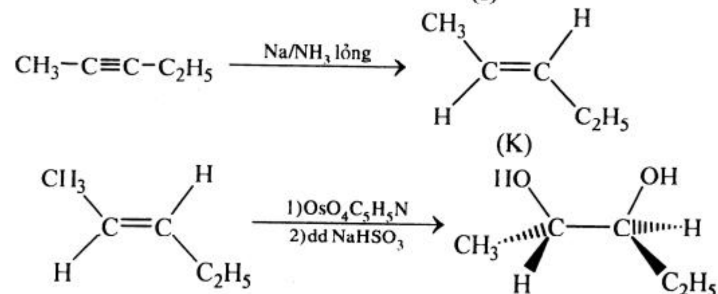
b) $CaC_2 + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$ (X)

$CH{\equiv}CH + NaNH_2 \xrightarrow{NH_3(l)} CH{\equiv}CNa + NH_3$ (Y)

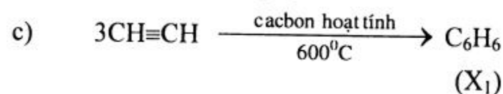


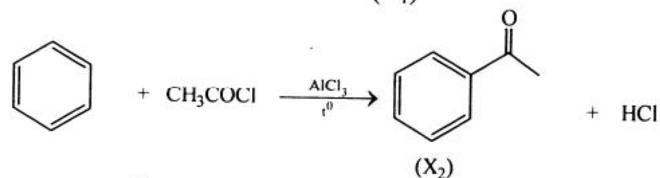


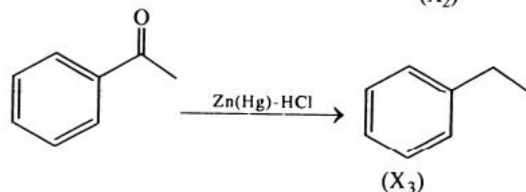


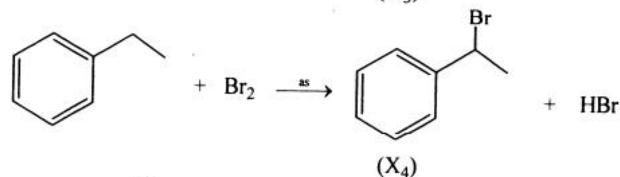


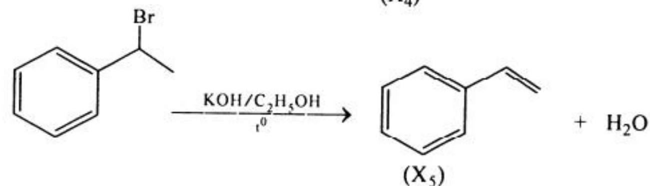
c)

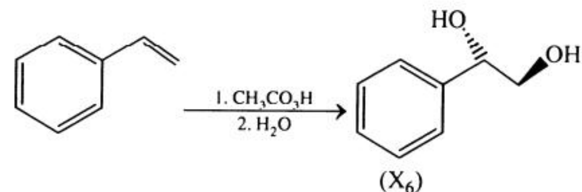




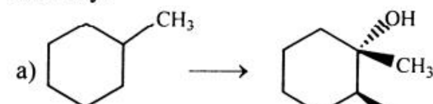


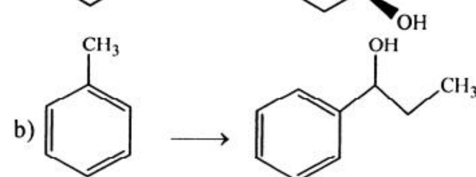


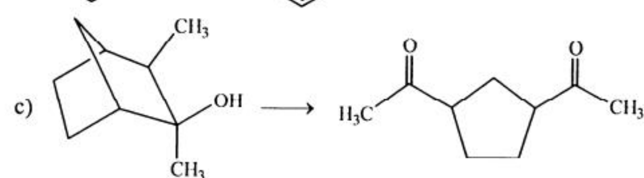


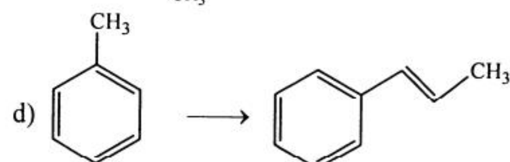


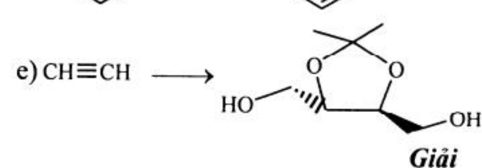
Ví dụ 2: Viết sơ đồ các phản ứng để tổng hợp sản phẩm từ các chất ban đầu cho dưới đây:



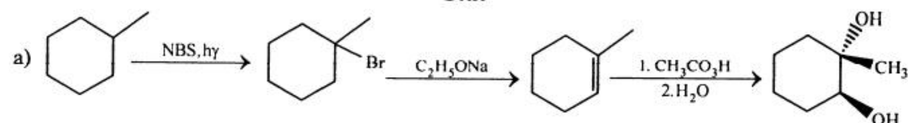


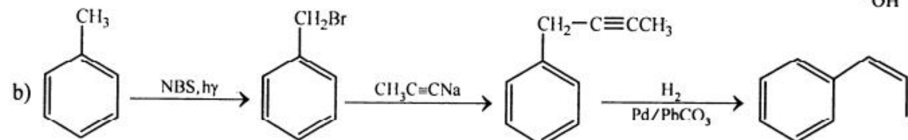






Giải





=

$\xrightarrow{H_2O/H^+}$ (OH, CH_3)

c) (OH) $\xrightarrow{H_2SO_4\ đặc}$ $\xrightarrow[2.\ Zn/CH_3COOH]{1.\ O_3}$ (O, O)

c) (CH_3) $\xrightarrow{NBS, h\gamma}$ (CH_2Br) $\xrightarrow{CH_3C\equiv CNa}$ ($CH_2-C\equiv CCH_3$) $\xrightarrow{Na/NH_3\ lỏng}$

e) $CH\equiv CH + NaNH_2 \xrightarrow{NH_3(l)} CH\equiv CNa + NH_3$

$CH\equiv CNa + CH_3I \rightarrow CH_3\text{-}C\equiv CH + NaI$

$CH_3\text{-}C\equiv CH + C_4H_9Li \xrightarrow{THF} CH_3\text{-}C\equiv CLi + C_4H_{10}$

$CH_3\text{-}C\equiv CLi + CH_3I \xrightarrow{THF} CH_3\text{-}C\equiv C\text{-}CH_3 + LiI$

$CH_3-C\equiv C-CH_3 \xrightarrow{Na/NH_3\ lỏng}$ (CH_3, H, H, CH_3; C=C)

(CH_3, H, H, CH_3; C=C) $\xrightarrow{NBS, h\gamma}$ (BrH_2C, H, H, CH_2Br; C=C)

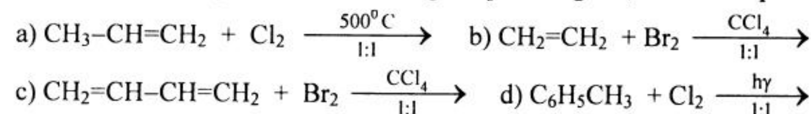
(BrH_2C, H, H, CH_2Br; C=C) + 2NaOH $\xrightarrow{t^o}$ (HOH_2C, H, H, CH_2OH; C=C) + 2NaBr

(HOH_2C, H, H, CH_2OH; C=C) $\xrightarrow[2.\ dd\ NaHSO_3]{1.\ OsO_4/C_5H_5N}$ (HO, OH, OH, OH)

(HO, OH, OH, OH) + (O) $\longrightarrow$ (HO, O, O, OH) + H_2O

=

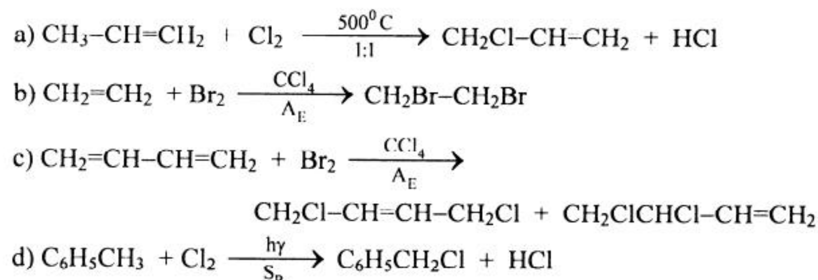
Ví dụ 3: Cho biết sản phẩm tạo thành trong các phản ứng sau, nêu cơ chế phản ứng:



a) $CH_3-CH=CH_2 + Cl_2 \xrightarrow[1:1]{500^0C}$ b) $CH_2=CH_2 + Br_2 \xrightarrow[1:1]{CCl_4}$

c) $CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow[1:1]{CCl_4}$ d) $C_6H_5CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[1:1]{h\gamma}$

Giải



a) $CH_3-CH=CH_2 + Cl_2 \xrightarrow[1:1]{500^0C} CH_2Cl-CH-CH_2 + HCl$

b) $CH_2=CH_2 + Br_2 \xrightarrow[A_E]{CCl_4} CH_2Br-CH_2Br$

c) $CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow[A_E]{CCl_4}$

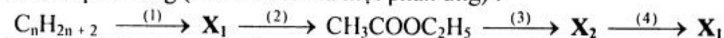
$CH_2Cl-CH=CH-CH_2Cl + CH_2ClCHCl-CH=CH_2$

d) $C_6H_5CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[S_R]{h\gamma} C_6H_5CH_2Cl + HCl$

Ví dụ 4: Đốt cháy hoàn toàn 5 lít hỗn hợp khí **X** gồm C_2H_4 và C_nH_{2n+2} ($n \in N^*$) cần dùng vừa đủ 23,4 lít O_2 (các thể tích khí đo ở cùng điều kiện nhiệt độ, áp suất).

a) Xác định công thức phân tử của C_nH_{2n+2}, biết rằng C_nH_{2n+2} chiếm từ 45% đến 50% thể tích của **X**.

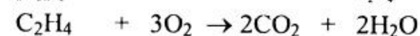
b) Cho sơ đồ phản ứng (mỗi mũi tên là một phản ứng) :



$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow{(1)} \mathbf{X_1} \xrightarrow{(2)} CH_3COOC_2H_5 \xrightarrow{(3)} \mathbf{X_2} \xrightarrow{(4)} \mathbf{X_1}$$

Biết rằng **X₁**, **X₂** là các hợp chất hữu cơ khác nhau. Hãy viết phương trình hoá học của các phản ứng (ghi rõ điều kiện, nếu có) theo sơ đồ trên.

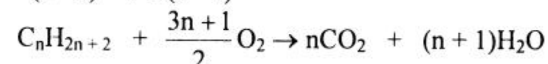
Giải



a) Đặt $V_{C_nH_{2n+2}} = a$ $(2,25 \le a \le 2,5) \Rightarrow V_{C_2H_4} = (5 - a)$

$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$

$(5 - a) \rightarrow 3(5 - a)$



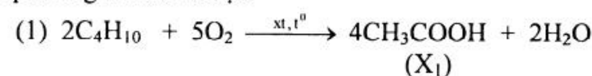
$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$$

$$a \rightarrow \frac{3n+1}{2}a$$

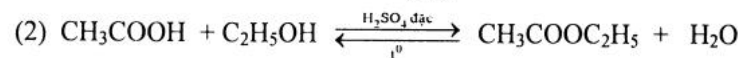
$$\Rightarrow V_{O_2} = 3(5-a) + \frac{3n+1}{2}a = 23,4 \Rightarrow a = \frac{8,4}{1,5n - 2,5}$$

$$\Rightarrow 2,25 \le \frac{8,4}{1,5n-2,5} \le 2,5 \Rightarrow 3,9 \le n \le 4,15 \Rightarrow n = 4\ (C_4H_{10})$$

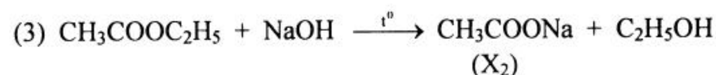
b) Các phương trình hoá học:



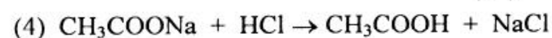
(1) $2C_4H_{10} + 5O_2 \xrightarrow{xt, t^0} 4CH_3COOH + 2H_2O$
(X_1)



(2) $CH_3COOH + C_2H_5OH \underset{t^0}{\overset{H_2SO_4\ đặc}{\rightleftharpoons}} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$



$$(3)\ CH_3COOC_2H_5 + NaOH \xrightarrow{t^0} CH_3COONa + C_2H_5OH$$
$$(X_2)$$

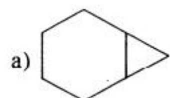


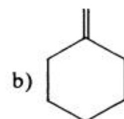
$$(4)\ CH_3COONa + HCl \rightarrow CH_3COOH + NaCl$$

DẠNG 2: ĐIỀU CHẾ CÁC HIĐROCACBON

Phương pháp: Nắm vững tính chất hoá học và các phương pháp điều ch hiđrocacbon.

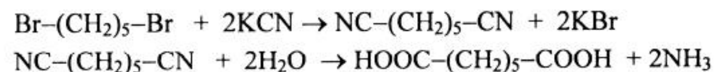
Ví dụ 1: Từ 1,5 - đibrompentan, các chất vô cơ và điều kiện cần thiết khác. Hã viết các phương trình hoá học điều chế:

a) 

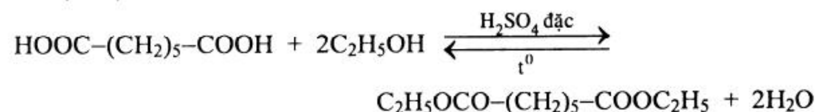
b) 

Giải

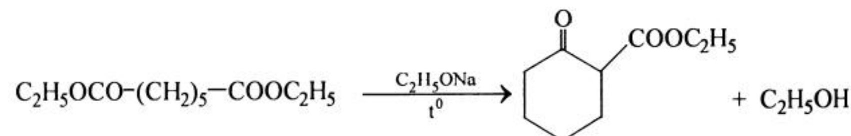
a)

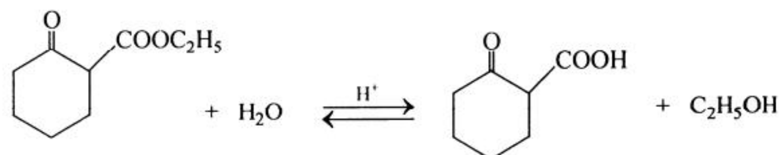


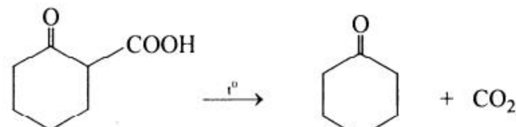
$$Br{-}(CH_2)_5{-}Br + 2KCN \rightarrow NC{-}(CH_2)_5{-}CN + 2KBr$$
$$NC{-}(CH_2)_5{-}CN + 2H_2O \rightarrow HOOC{-}(CH_2)_5{-}COOH + 2NH_3$$

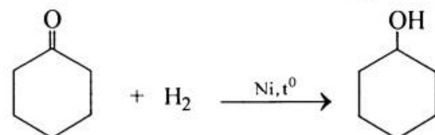


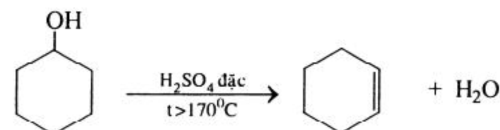
$$HOOC{-}(CH_2)_5{-}COOH + 2C_2H_5OH \underset{t^0}{\overset{H_2SO_4\text{ đặc}}{\rightleftharpoons}} C_2H_5OCO{-}(CH_2)_5{-}COOC_2H_5 + 2H_2O$$





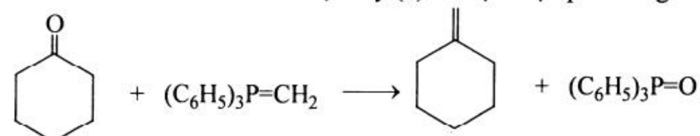








b) Từ xiclohexanon đã điều chế được ở ý (a) ta thực hiện phản ứng:

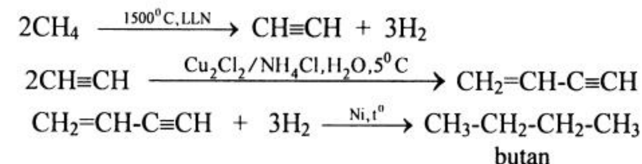


Ví dụ 2: Từ CH_4, các chất vô cơ và điều kiện cần thiết khác. Hãy viết các phương trình hoá học điều chế :

a) Butan	b) 2,3 - đimetylbutan	c) Pent-2-in
d) But-2-en	e) But-1-en	g) Buta-1,3-đien
h) isopren	i) But-1-in	k) But-2-in
m) Stiren	n) Toluen	q) p-xilen

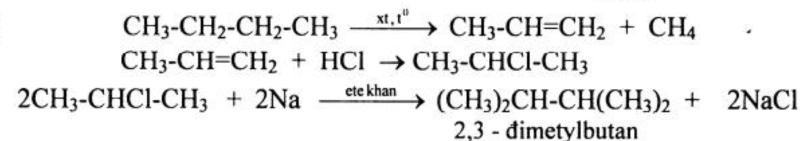
Giải

a)



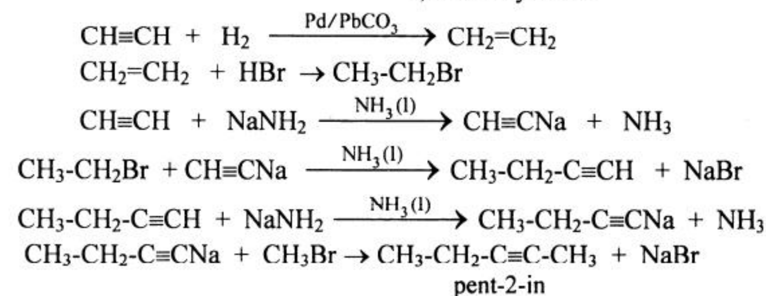
$$2CH_4 \xrightarrow{1500^0C,\ LLN} CH{\equiv}CH + 3H_2$$
$$2CH{\equiv}CH \xrightarrow{Cu_2Cl_2/NH_4Cl,H_2O,5^0C} CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$$
$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + 3H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$
butan

b)

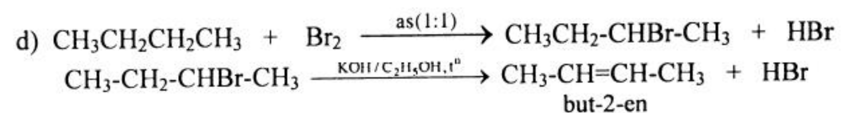


$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{xt,t^0} CH_3{-}CH{=}CH_2 + CH_4$$
$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HCl \rightarrow CH_3{-}CHCl{-}CH_3$$
$$2CH_3{-}CHCl{-}CH_3 + 2Na \xrightarrow{\text{ete khan}} (CH_3)_2CH{-}CH(CH_3)_2 + 2NaCl$$
2,3 - đimetylbutan

c)

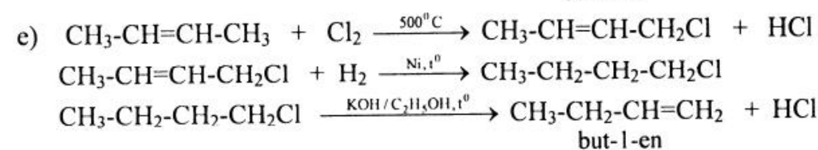


$$CH{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow{Pd/PbCO_3} CH_2{=}CH_2$$
$$CH_2{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3{-}CH_2Br$$
$$CH{\equiv}CH + NaNH_2 \xrightarrow{NH_3(l)} CH{\equiv}CNa + NH_3$$
$$CH_3{-}CH_2Br + CH{\equiv}CNa \xrightarrow{NH_3(l)} CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}CH + NaBr$$
$$CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}CH + NaNH_2 \xrightarrow{NH_3(l)} CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}CNa + NH_3$$
$$CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}CNa + CH_3Br \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + NaBr$$
pent-2-in


d) $CH_3CH_2CH_2CH_3 + Br_2 \xrightarrow{as(1:1)} CH_3CH_2\text{-}CHBr\text{-}CH_3 + HBr$

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHBr\text{-}CH_3 \xrightarrow{KOH/C_2H_5OH,t^0} CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3 + HBr$

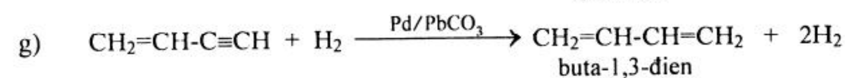
but-2-en


e) $CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{500^0C} CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2Cl + HCl$

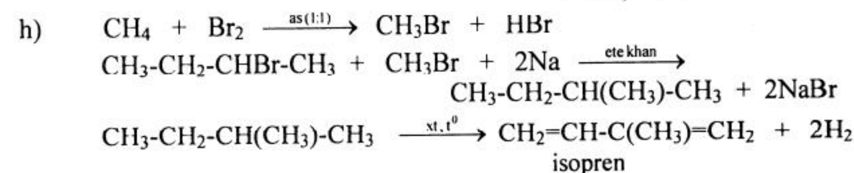
$CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2Cl + H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2Cl$

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2Cl \xrightarrow{KOH/C_2H_5OH,t^0} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 + HCl$

but-1-en


g) $CH_2{=}CH\text{-}C{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow{Pd/PbCO_3} CH_2{=}CH\text{-}CH{=}CH_2 + 2H_2$

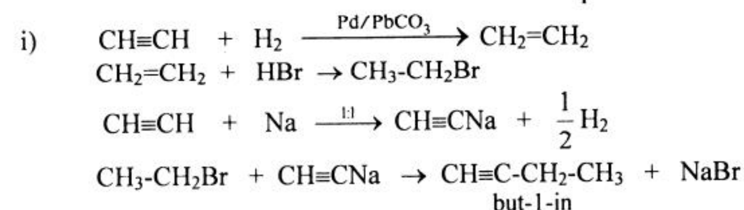
buta-1,3-đien


h) $CH_4 + Br_2 \xrightarrow{as(1:1)} CH_3Br + HBr$

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHBr\text{-}CH_3 + CH_3Br + 2Na \xrightarrow{ete\ khan} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_3 + 2NaBr$

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_3 \xrightarrow{xt,t^0} CH_2{=}CH\text{-}C(CH_3){=}CH_2 + 2H_2$

isopren

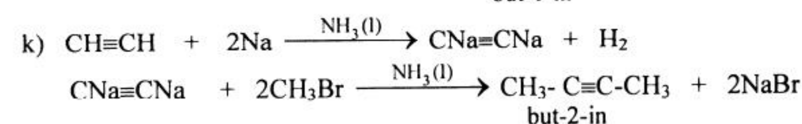

i) $CH{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow{Pd/PbCO_3} CH_2{=}CH_2$

$CH_2{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3\text{-}CH_2Br$

$CH{\equiv}CH + Na \xrightarrow{1:1} CH{\equiv}CNa + \frac{1}{2}H_2$

$CH_3\text{-}CH_2Br + CH{\equiv}CNa \rightarrow CH{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + NaBr$

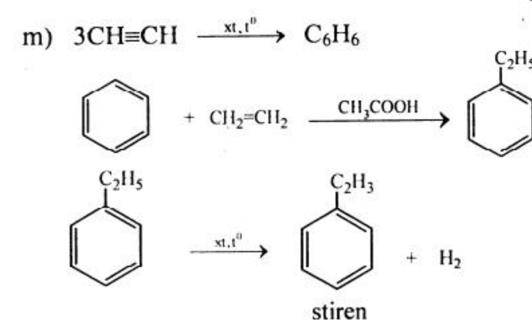
but-1-in


k) $CH{\equiv}CH + 2Na \xrightarrow{NH_3(l)} CNa{\equiv}CNa + H_2$

$CNa{\equiv}CNa + 2CH_3Br \xrightarrow{NH_3(l)} CH_3\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH_3 + 2NaBr$

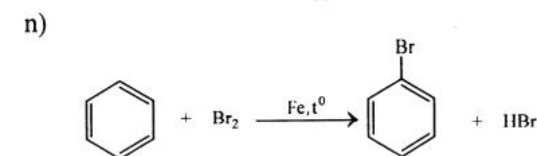
but-2-in

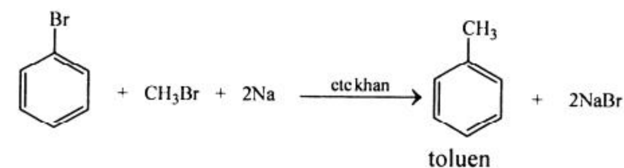
m) $3CH{\equiv}CH \xrightarrow{xt,t^0} C_6H_6$



stiren

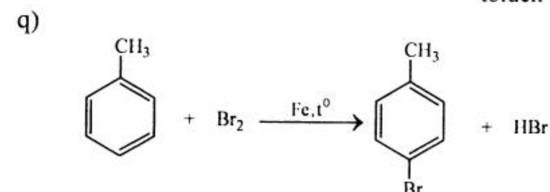
n)

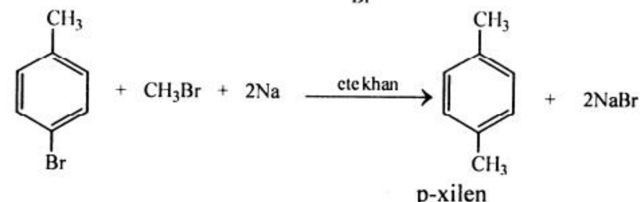




toluen

q)





p-xilen

DẠNG 3: NHẬN BIẾT

Phương pháp :

Bảng thuốc thử cho một số hiđrocacbon

Chất cần nhận biết	Thuốc thử	Hiện tượng	Phương trình hóa học minh hoạ
Xicloankan (vòng 3 cạnh)	dung dịch Br_2	mất màu	(vòng CH_2–H_2C–CH_2) + Br_2 ⟶ $CH_2(Br)\text{-}CH_2\text{-}CH_2(Br)$
Anken, ankađien, ankin	dung dịch Br_2	mất màu	$C_2H_4 + Br_2 \rightarrow C_2H_4Br_2$ $CH_2{=}CH\text{-}CH{=}CH_2 + 2Br_2 \rightarrow CH_2Br\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CH_2Br$ $C_2H_2 + 2Br_2 \rightarrow C_2H_2Br_4$
	dung dịch $KMnO_4$	mất màu	$3C_2H_4 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3C_2H_4(OH)_2 + 2MnO_2 + 2KOH$ $3CH_2{=}CH\text{-}CH{=}CH_2 + 4KMnO_4 + 8H_2O \rightarrow$ $3CH_2OH[CHOH]_2CH_2OH + 4MnO_2 + 4KOH$ $3C_2H_2 + 8KMnO_4 \rightarrow$ $3KOOC\text{-}COOK + 8MnO_2 + 2KOH + 2H_2O$

Ank-1-in và axetilen	dung dịch $AgNO_3/NH_3$	Kết tủa màu vàng	$CH\equiv CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CAg\equiv CAg\downarrow + 4NH_3 + 2Ag\downarrow + 2H_2O$ $R\text{-}C\equiv CH + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow R\text{-}C\equiv CAg\downarrow + 2NH_3 + 2Ag\downarrow + H_2O$
Ankylbenzen	dung dịch $KMnO_4$	Mất màu khi đun nóng	$C_6H_5CH_3 + 2KMnO_4 \xrightarrow{t^o} C_6H_5COOK + 2MnO_2\downarrow + KOH + H_2O$
Stiren	dung dịch $KMnO_4$	Mất màu	$3C_6H_5CH=CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3C_6H_5CHOHCH_2OH + 2MnO_2\downarrow + 4KOH$
	dung dịch Br_2	Mất màu	$C_6H_5CH=CH_2 + Br_2 \rightarrow C_6H_5CHBr\text{-}CH_2Br$

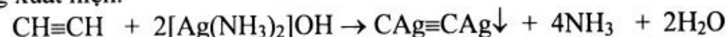
Ví dụ 1: Trình bày phương pháp hoá học để phân biệt các khí riêng biệt đựng trong các lọ mất nhãn sau:

a) Etan, etilen, axetilen. b) Xiclopropan, propan.

c) But-2-in, but-1-in. d) But-2-en, but-1-en.

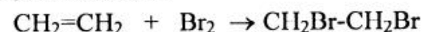
Giải

a) Dùng dung dịch $AgNO_3/NH_3$ làm thuốc thử nhận ra khí axetilen vì có kết tủa màu vàng xuất hiện.



$$CH\equiv CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CAg\equiv CAg\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$$

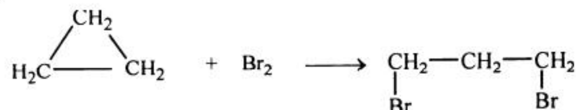
Hai khí còn lại cho tác dụng lần lượt với dung dịch brom. Khí nào làm mất màu dung dịch brom là etilen.



$$CH_2=CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br\text{-}CH_2Br$$

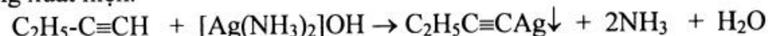
Còn lại là etan không hiện tượng gì.

b) Dùng dung dịch brom làm thuốc thử. Nhận ra xiclopropan vì làm mất màu dung dịch brom.



Còn lại là propan.

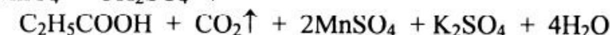
c) Dùng dung dịch $AgNO_3/NH_3$ làm thuốc thử nhận ra khí but-1-in vì có kết tủa màu vàng xuất hiện.



$$C_2H_5\text{-}C\equiv CH + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow C_2H_5C\equiv CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O$$

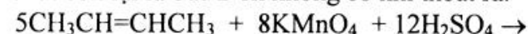
Khí còn lại là but-2-in không hiện tượng gì.

d) Dùng dung dịch $KMnO_4$ trong môi trường H_2SO_4 loãng làm thuốc thử. Nếu có sủi bọt khí thoát ra là but-1-en.

$$C_2H_5CH=CH_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5COOH + CO_2\uparrow + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O$$

Chất còn lại là but-2-en không có khí thoát ra.



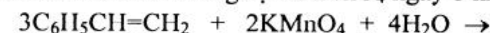

$$5CH_3CH=CHCH_3 + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 \rightarrow 10CH_3COOH + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 12H_2O$$

Ví dụ 2: Chỉ dung một thuốc thử hãy phân biệt các chất lỏng riêng biệt đựng trong các lọ mất nhãn sau: benzen, toluen, stiren.

Giải

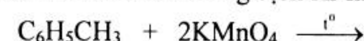
Dùng dung dịch $KMnO_4$ làm thuốc thử. Nhận ra:

- Stiren: làm mất màu dung dịch $KMnO_4$ ngay ở nhiệt độ thường.




$$3C_6H_5CH=CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3C_6H_5CHOH\text{-}CH_2OH + 2MnO_2 + 2KOH$$

- Toluen: làm mất màu dung dịch $KMnO_4$ khi đun nóng.




$$C_6H_5CH_3 + 2KMnO_4 \xrightarrow{t^o} C_6H_5COOK + 2MnO_2 + KOH + H_2O$$

Còn lại là benzen không hiện tượng gì.

Ví dụ 3: Trình bày phương pháp hoá học để tinh chế CH_4 tinh khiết từ hỗn hợp khí gồm: CH_4, C_2H_4, C_2H_2 và SO_2. Viết phương trình hoá học của các phản ứng xảy ra (nếu có).

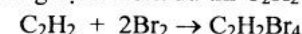
Giải

Dẫn toàn bộ hỗn hợp khí qua hệ thống bình mắc nối tiếp.

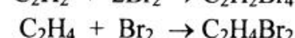
- *Bình 1:* Đựng nước vôi trong dư, SO_2 bị hấp thụ hết

$$SO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_3\downarrow + H_2O$$

- *Bình 2:* Chứa dung dịch brom dư thì C_2H_2 và C_2H_4 bị hấp thụ hết.



$$C_2H_2 + 2Br_2 \rightarrow C_2H_2Br_4$$



$$C_2H_4 + Br_2 \rightarrow C_2H_4Br_2$$

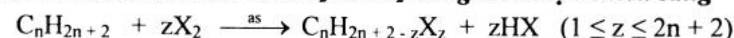
Khí đi ra khỏi bình 2 gồm CH_4 và H_2O (hơi) qua bình 3 chứa dung dịch H_2SO_4 đặc thì H_2O bị hấp thụ hết

Khí thoát ra khỏi bình 3 là CH_4 tinh khiết.

DẠNG 4: BÀI TẬP VỀ PHẢN ỨNG THẾ

Phương pháp:

(I) Ankan và xicloankan thế bởi Cl_2 và Br_2 trong điều kiện chiếu sáng



$$C_nH_{2n+2} + zX_2 \xrightarrow{as} C_nH_{2n+2-z}X_z + zHX \quad (1 \le z \le 2n+2)$$

Phản ứng trên thường được dùng để xác định công thức cấu tạo đúng của ankan khi biết tổng số sản phẩm thế hoặc ngược lại. Chú ý rằng khi công thức cấu tạo của ankan có tâm đối xứng thì dù clo hoặc brom vào cacbon nào, ta cũng chỉ thu được một sản phẩm thế mono duy nhất.

Ví dụ: $(CH_3)_4C$, CH_3CH_3, CH_4, ...

Ví dụ 1: Khả năng phản ứng tương đối của các hiđro bậc I, II, III đối với phả ứng clo hóa là 1 : 3,8 : 5 tương ứng.

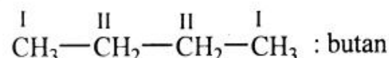
a) Tính lượng tương đối của monoclobutan nhận được khi clo hóa butan.

b) Tính phần trăm của các sản phẩm khác nhau.

c) Tính phần trăm các sản phẩm clo hóa một lần khi clo hóa 2-metylbutan.

Giải

a)



: butan

⇒ Có 6 nguyên tử H để hình thành 1 - clobutan (A) và 4 nguyên tử H để hìn thành 2-clobutan (B). Tỉ lệ nguyên tử H (I) : H (II) = 3 : 2. Lượng tương đố của sản phẩm là

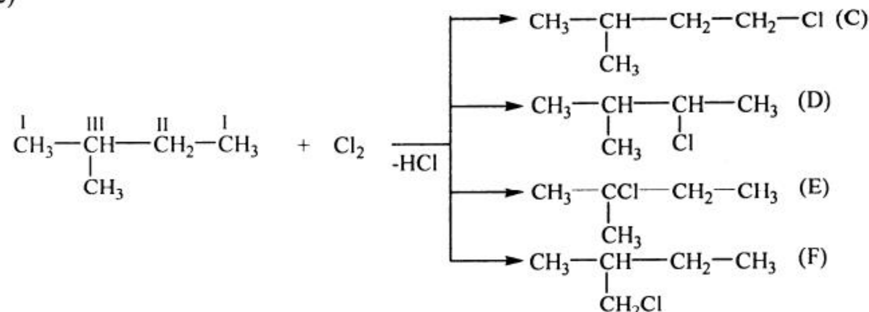
(A) = 3.1 = 3; (B) = 2.3,8 = 7,6

b) Phần trăm (A) và (B) là

$$\%A = \frac{3.100\%}{3 + 7,6} \approx 28\%$$

$$\%B = \frac{7,6.100\%}{3 + 7,6} \approx 72\%$$

c)

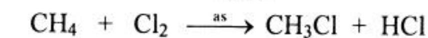


Ta có lượng tương đối phần trăm các sản phẩm:

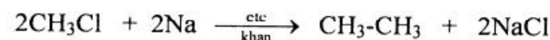
Chất	Lượng tương đối	Phần trăm
F	6.1 = 6	$\%F = \frac{6.100\%}{6+5+7,6+3} \approx 28\%$
E	1.5 = 5	$\%E = \frac{5.100\%}{6+5+7,6+3} \approx 23\%$
D	2.3,8 = 7,6	$\%D = \frac{7,6.100\%}{6+5+7,6+3} \approx 35\%$
C	3.1 = 3	$\%C = \frac{3.100\%}{6+5+7,6+3} \approx 14\%$

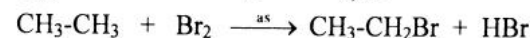
Ví dụ 2: Người ta chuyển hóa 100 gam CH_4 thành CH_3Cl với hiệu suất là 40%. Sau đó toàn bộ lượng CH_3Cl vừa tạo thành tác dụng với Na để thu được etan (hiệu suất 50%). Sau đó người ta brom hóa etan, sau khi phản ứng kết thúc thấy thu được brometan (hiệu suất 60%). Tính lượng brometan thu được sau phản ứng brom hóa.

Giải



$$\frac{100}{16} \xrightarrow{H=40\%} \frac{100.0,4}{16} = 2,5 \text{ mol}$$





1,25 $\xrightarrow{H=60\%}$ 0,75

$\Rightarrow m_{CH_3CH_2Br} = 109.0,75 = 81,75$ gam

Ví dụ 3: Hai xicloankan A và B đều có tỉ khối so với CH_4 bằng 5,25. Khi clo hóa (tỉ lệ 1 : 1, chiếu sáng) thì A cho 4 chất còn B cho 1 chất. Xác định A, B và viết cấu dạng bền nhất sản phẩm clo hóa từ B.

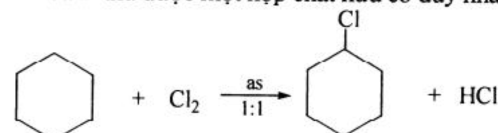
Giải

a) $M_A = M_B = 16.5,25 = 84$ gam/mol ⇒ A và B là hai đồng phân của nhau (vì đều là xicloankan).

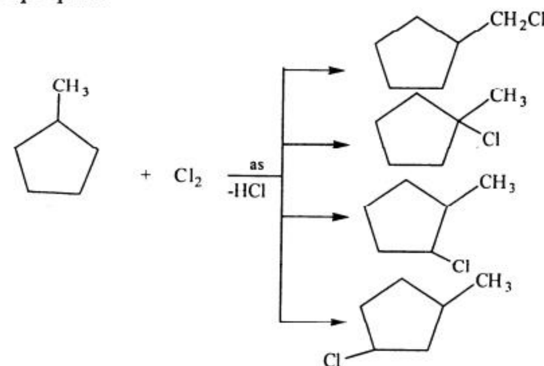
Gọi công thức tổng quát của A, B là C_xH_y ($x \geq 3; 6 \leq y \leq 2x$) ⇒ $12x + y = 84$

⇒ x = 6 và y = 12 (C_6H_{12})

Khi mono clo hóa B thu được một hợp chất hữu cơ duy nhất ⇒ B là xiclohexan.



Khi mono clo hóa A thu được 4 hợp chất ⇒ A có thể là metylxiclopentan hoặc isopropylxiclopropan.



b) Cấu dạng (ghế) bền nhất của sản phẩm monoclo hóa B là e - cloxiclohexan.

2. Ankin có phản ứng thế H của cacbon nối ba bởi ion Ag^+

$$R-C\equiv C-H + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow R-C\equiv C-Ag\downarrow + 2NH_3\uparrow + H_2O$$

ank - 1 - in (*kết tủa màu vàng nhạt*)

$$CH\equiv CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow Ag-C\equiv C-Ag\downarrow + 4NH_3\uparrow + 2H_2O$$

axetilen (*kết tủa màu vàng nhạt*)

Nhận xét:

- Chỉ có các ank - 1 - in và axetilen mới tham gia phản ứng với dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3 tạo ra kết tủa màu vàng nhạt còn các ankin khác thì không vì không có H đính vào liên kết ba.
- Axetilen phản ứng theo tỉ lệ mol 1 : 2 còn các ank - 1 - in khác phản ứng theo tỉ lệ mol 1 : 1.
- Có thể dùng thuốc thử là dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3 để nhận ra sự có mặt của axetilen hoặc các ank - 1 - in khác vì có kết tủa màu vàng nhạt xuất hiện. Từ kết tủa có thể tái tạo lại ankin ban đầu bằng cách hòa tan trong dung dịch axit HCl hay H_2SO_4.

$$R-C\equiv C-Ag + HCl \rightarrow R-C\equiv C-H + AgCl\downarrow$$

$$Ag-C\equiv C-Ag + 2HCl \rightarrow H-C\equiv C-H\uparrow + 2AgCl\downarrow$$

- Dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3 còn được dùng để xác định công thức cấu tạo đúng của các ankin. Nếu ankin không phản ứng được với $AgNO_3$ trong NH_3 thì nối ba phải nằm trong mạch như $CH_3-C\equiv C-CH_3$, $CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_3$, ...

- Khối lượng của bình đựng dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3 tăng lên là khối lượng của axetilen hoặc ank- 1- in hấp thụ.

$$n_{ank-1-in} = \frac{m\downarrow - m_{ank-1-in}}{107};\quad n_{C_2H_2} = \frac{m_{C_2Ag_2} - m_{C_2H_2}}{214}$$

Ví dụ 1: Cho 13,6 gam một chất hữu cơ X (có thành phần nguyên tố C, H, O) tác dụng vừa đủ với dung dịch chứa 0,6 mol $AgNO_3$ trong NH_3, đun nóng, thu được 43,2 gam Ag. Xác định công thức của X.

Giải

$$n_{AgNO_3} = 0,6\,mol > n_{Ag} = \frac{43,2}{108} = 0,4\,mol \Rightarrow \text{X có chứa nối ba ở đầu mạch.}$$

$$(CH\equiv C)_xR(CHO)_y + (x+2y)[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow$$
$$(CAg\equiv C)_xR(COONH_4)_y + (3y+2x)NH_3 + 2yAg + (x+y)H_2O$$

$$\Rightarrow \frac{n_{AgNO_3}}{n_{Ag}} = \frac{n_{[Ag(NH_3)_2]OH}}{n_{Ag}} = \frac{x+2y}{2y} = \frac{0,6}{0,4} = \frac{3}{2} \Rightarrow x = y$$

$$\Rightarrow M_X = R + 54x = \frac{13,6x}{0,2} = 68x \Rightarrow R = 14x$$

Nghiệm phù hợp là x = 1 và R = 14 ($-CH_2-$)

Vậy công thức của X là: $CH\equiv C-CH_2-CHO$

Ví dụ 2: Hỗn hợp M gồm CH_4, C_2H_4 và C_2H_2. Cho 0,3 mol M phản ứng với lượng dư dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3, kết thúc phản ứng thu được 24 gam kết tủa. Mặt khác, nếu cho 3,2 gam M tác dụng với dung dịch brom dư thì có tối đa 20 gam brom phản ứng.

a) Tính phần trăm thể tích các khí trong M.

b) Trộn 3,2 gam M với 0,15 mol H_2 rồi nung trong bình kín có chứa một ít bột Ni, sau một thời gian thu được hỗn hợp X. Tính thể tích O_2 (đktc) tối thiểu cần dùng để đốt cháy hoàn toàn X.

Giải

Gọi a, b, c lần lượt là số mol CH_4, C_2H_4 và C_2H_2 có trong 3,2 gam M. Ta có:

$$16a + 28b + 26c = 3,2 \quad (1)$$

- 3,2 gam M + Br_2:

$$C_2H_4 + Br_2 \rightarrow C_2H_4Br_2$$
$$b \rightarrow b$$
$$C_2H_2 + 2Br_2 \rightarrow C_2H_2Br_4$$
$$c \rightarrow 2c$$

$$\Rightarrow b + 2c = \frac{20}{160} = 0,125 \quad (2)$$

- 0,3 mol M + $AgNO_3/NH_3$:

$$CH\equiv CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CAg\equiv CAg\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$$
$$0,1 \leftarrow 0,1$$

$\Rightarrow \dfrac{c}{a+b} = \dfrac{0,1}{0,2} = \dfrac{1}{2}$ (3)

Giải hệ (1), (2) và (3) ta được: $\begin{cases} a = 0,075 \\ b = 0,025 \\ c = 0,05 \end{cases}$

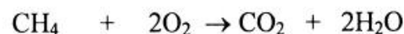
Phần trăm thể tích các khí trong M là

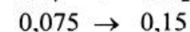
$$\%V_{CH_4} = \frac{0,075}{0,15}.100\% = 50\%$$

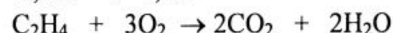
$$\%V_{C_2H_4} = \frac{0,025}{0,15}.100\% = 16,67\%$$

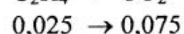
$$\%V_{C_2H_2} = \frac{0,05}{0,15}.100\% = 33,33\%$$

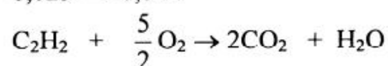
b) Đốt cháy hỗn hợp X cũng là đốt cháy hỗn hợp M và H_2 ban đầu vì lượng C, H không đổi.


$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

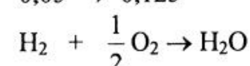

$0,075 \rightarrow 0,15$


$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$


$0,025 \rightarrow 0,075$


$C_2H_2 + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$


$0,05 \rightarrow 0,125$


$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

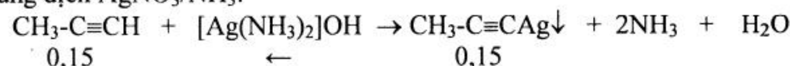

$0,15 \rightarrow 0,075$

$\Rightarrow \sum n_{O_2} = 0,15 + 0,075 + 0,125 + 0,075 = 0,425$ mol $\Rightarrow V_{O_2} = 9,52$ lít

Ví dụ 3: Cho 0,4 mol hỗn hợp M gồm C_2H_4, C_3H_6, C_3H_4 và C_2H_6 phản ứng với lượng dư dung dịch brom thì có tối đa 80 gam brom phản ứng. Cũng cho toàn bộ lượng M trên tác dụng với lượng dư dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3, kết thúc phản ứng sinh ra 22,05 gam kết tủa. Tính phần trăm thể tích C_2H_6 trong M.

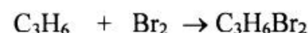
Giải

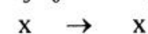
- M + dung dịch $AgNO_3/NH_3$:

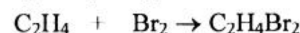

$CH_3\text{-}C\equiv CH + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3\text{-}C\equiv CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O$

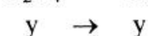
$0,15 \quad \leftarrow \quad 0,15$

- M + Br_2:

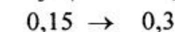

$C_3H_6 + Br_2 \rightarrow C_3H_6Br_2$


$x \rightarrow x$


$C_2H_4 + Br_2 \rightarrow C_2H_4Br_2$


$y \rightarrow y$


$C_3H_4 + 2Br_2 \rightarrow C_3H_4Br_4$


$0,15 \rightarrow 0,3$

$\Rightarrow x + y = \dfrac{80}{160} - 0,3 = 0,2$ mol $\Rightarrow n_{C_2H_6} = 0,4 - (0,2 + 0,15) = 0,05$ mol

Phần trăm thể tích các khí trong M là

$$\%V_{C_2H_6} = \frac{0,05}{0,4}.100\% = 12,5\%$$

Ví dụ 4: Hỗn hợp M gồm axetilen, propin, but-2-in. Cho m gam M tác dụng với lượng dư dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3, kết thúc các phản ứng thu được 50,7 gam kết tủa. Mặt khác, đốt cháy toàn bộ lượng M trên sinh ra 17,92 lít CO_2 (đktc) và 9 gam H_2O.

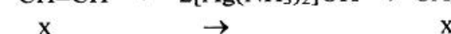
a) Tính phần trăm thể tích các khí trong M.

b) Tính khối lượng Br_2 trong CCl_4 cần dùng để phản ứng vừa hết với 0,5m gam M.

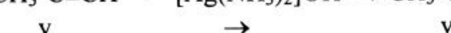
Giải

- M + dung dịch $AgNO_3/NH_3$:


$CH\equiv CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CAg\equiv CAg\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$

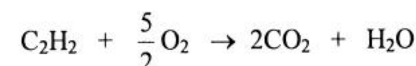

$x \rightarrow x$


$CH_3\text{-}C\equiv CH + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3\text{-}C\equiv CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O$

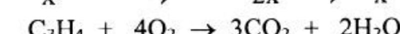

$y \rightarrow y$

$\Rightarrow 240x + 147y = 50,7$ (1)

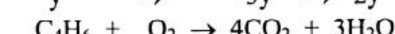
- M + O_2:

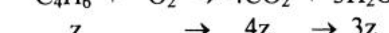

$C_2H_2 + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$


$x \rightarrow 2x \rightarrow x$


$C_3H_4 + 4O_2 \rightarrow 3CO_2 + 2H_2O$


$y \rightarrow 3y \rightarrow 2y$


$C_4H_6 + O_2 \rightarrow 4CO_2 + 3H_2O$


$z \rightarrow 4z \rightarrow 3z$

$\Rightarrow n_{CO_2} = 2x + 3y + 4z = 0,8$ (2)

$\Rightarrow n_{H_2O} = x + 2y + 3z = \dfrac{9}{18} = 0,5$ (3)

Giải hệ (1), (2) và (3) ta được:

$$\begin{cases} x = 0,15 \\ y = 0,1 \\ z = 0,05 \end{cases}$$

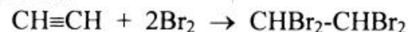
Phần trăm thể tích các khí trong M là

$$\%V_{C_2H_2} = \frac{0,15.100\%}{0,3} = 50\%$$

$$\%V_{C_3H_4} = \frac{0,1.100\%}{0,3} = 33,33\%$$

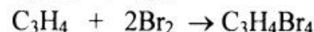
$$\%V_{C_4H_6} = \frac{0,05.100\%}{0,3} = 16,67\%$$

b) 0,5m + Br_2/CCl_4:



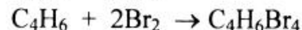
$CH\equiv CH + 2Br_2 \rightarrow CHBr_2\text{-}CHBr_2$

0,075 → 0,15



$C_3H_4 + 2Br_2 \rightarrow C_3H_4Br_4$

0,05 → 0,1



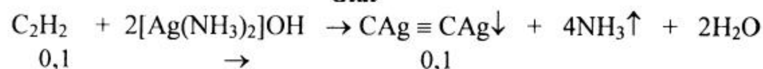
$C_4H_6 + 2Br_2 \rightarrow C_4H_6Br_4$

0,025 → 0,05

$\Rightarrow \Sigma n_{Br_2} = 0,15 + 0,1 + 0,05 = 0,3$ mol $\Rightarrow m_{Br_2} = 0,3.160 = 48$ gam

Ví dụ 4: Cho hỗn hợp chất rắn gồm CaC_2, Al_4C_3 và Ca vào nước thu được hỗ hợp X gồm 3 khí, trong đó có hai khí cùng số mol. Lấy 8,96 lít hỗn hợp : (đktc) chia làm hai phần bằng nhau. Phần 1 cho vào dung dịch $AgNO_3$ tron NH_3 (*dư*), sau phản ứng hoàn toàn, thấy tách ra 24 gam kết tủa. Phần 2 cho qu Ni, đun nóng thu được hỗn hợp khí Y. Tính thể tích O_2 vừa đủ (đktc) cần dùn để đốt cháy hoàn toàn Y.

Giải

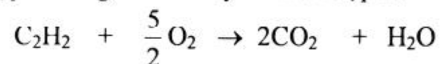


$C_2H_2 + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CAg\equiv CAg\downarrow + 4NH_3\uparrow + 2H_2O$

0,1 → 0,1

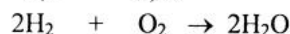
$\Rightarrow n_{CH_4} = n_{H_2} = 0,05$ mol

Đốt cháy hỗn hợp Y cũng là đốt cháy 1/2 hỗn hợp X.



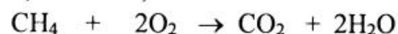
$C_2H_2 + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$

0,1 0,25



$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

0,05 0,025



$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

0,05 0,1

$\Rightarrow V_{O_2} = 0,375.22,4 = 8,4$ lít

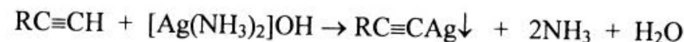
Ví dụ 5: Thổi 672ml (đktc) hỗn hợp khí A gồm một ankan, một anken và mộ ankin (đều có số nguyên tử cacbon trong phân tử bằng nhau) qua dung dịc $AgNO_3/NH_3$, thì thấy có 3,4 gam $AgNO_3$ đã tham gia phản ứng. Cũng lượng hỗn hợp khí A trên làm mất màu vừa hết 200ml dung dịch Br_2 0,15M.

a) Xác định thành phần định tính và định lượng các chất trong A

b) Đề nghị phương pháp tách riêng từng chất ra khỏi hỗn hợp A.

Giải

a) Nếu ankin có dạng $RC\equiv CH$:



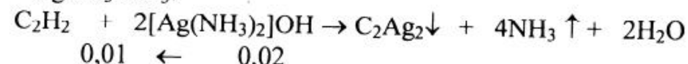
$RC\equiv CH + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow RC\equiv CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O$

$\Rightarrow n_{ankin} = n_{[Ag(NH_3)_2]OH} = n_{AgNO_3} = \frac{3,4}{170} = 0,02$ mol $\Rightarrow n_{Br_2} > 2n_{ankin} = 0,04$ mol

Điều này trái giả thiết, vì $n_{Br_2} = 0,03$ mol < 0,04 mol

Vậy ankin phải là $C_2H_2 \Rightarrow$ ankan là C_2H_6 và anken là C_2H_4.

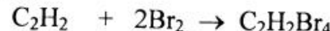
- A + $AgNO_3/NH_3$:



$C_2H_2 + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow C_2Ag_2\downarrow + 4NH_3\uparrow + 2H_2O$

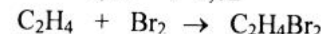
0,01 ← 0,02

- A + Br_2:



$C_2H_2 + 2Br_2 \rightarrow C_2H_2Br_4$

0,01 → 0,02

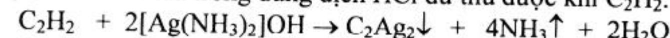


$C_2H_4 + Br_2 \rightarrow C_2H_4Br_2$

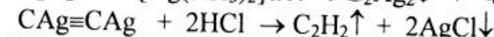
0,01 ← 0,01

$\Rightarrow n_{C_2H_6} = 0,03 - (0,01 + 0,01) = 0,01$ mol

b) Cho hỗn hợp A lội chậm qua bình chứa lượng dư dung dịch $AgNO_3$. Lọc tách kết tủa, hòa tan kết tủa trong dung dịch HCl dư thu được khí C_2H_2.

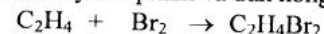


$C_2H_2 + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow C_2Ag_2\downarrow + 4NH_3\uparrow + 2H_2O$

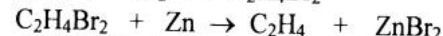


$CAg\equiv CAg + 2HCl \rightarrow C_2H_2\uparrow + 2AgCl\downarrow$

Khí ra khỏi bình chứa dung dịch $AgNO_3/NH_3$, cho đi qua dung dịch nước brom dư. Chiết lấy sản phẩm và đun nóng với bột Zn (trong CH_3COOH) thu được C_2H_4:



$C_2H_4 + Br_2 \rightarrow C_2H_4Br_2$



$C_2H_4Br_2 + Zn \rightarrow C_2H_4 + ZnBr_2$

Khí ra khỏi bình chứa dung dịch brom là khí C_2H_6.

DẠNG 5: BÀI TẬP VỀ PHẢN ỨNG CỘNG HIĐRO

(1) Xicloankan vòng 3 và 4 cạnh có phản ứng hiđro hoá mở vòng thành ankan

(2) Anken có phản ứng cộng H_2 vào liên kết đôi C=C.





	C_nH_{2n}	+ H_2	$\xrightarrow{Ni,t^0}$ C_nH_{2n+2}
Ban đầu	a	b	
Phản ứng	x	x	x
Còn	a - x (a - x ≥ 0)	b - x (b - x ≥ 0)	

Gọi X là hỗn hợp trước phản ứng $\Rightarrow n_X = a + b$

Gọi Y là hỗn hợp thu được sau phản ứng

$\Rightarrow n_Y = x + (a - x) + (b - x) = a + b - x = n_X - x \rightarrow x = n_X - n_Y$

Ta có:

- $n_{ankan} = n_{anken}$ pư $= n_{H_2}$ pư $= n_X - n_Y$ hay V_{H_2} pư $= V_{anken}$ pư $= V_X - V_Y$
- Hiệu suất phản ứng hiđro hóa anken:

- Nếu a ≤ b $\Rightarrow H = = \frac{x}{a}.100\% = \frac{(n_X - n_Y)}{a}.100\% = \frac{V_X - V_Y}{V_{anken}}.100\%$

- Nếu a > b $\Rightarrow H = = \frac{x}{b}.100\% = \frac{(n_X - n_Y)}{b}.100\% = \frac{V_X - V_Y}{V_{H_2}}.100\%$

- Nếu bài toán cho một hay một hỗn hợp gồm các hiđrocacbon mạch hở, thuộ cùng dãy đồng đẳng tác dụng với H_2 theo tỉ lệ mol 1: 1 thì đó là anken.
- Vì hỗn hợp X, Y có cùng số mol C, H nên đốt cháy hỗn hợp A hay B đều ch cùng kết quả:

$$n_{O_2} \text{ đốt X } = n_{O_2} \text{ đốt Y}$$

$$n_{CO_2} \text{ và } n_{H_2O} \text{ sinh ra do đốt X } = n_{CO_2} \text{ và } n_{H_2O} \text{ sinh ra do đốt Y}$$

Do đó khi làm toán, nếu gặp hỗn hợp sau khi qua Ni, t^0 đem đốt (hỗn hợp Y thì thay vì tính toán với hỗn hợp Y (thường phức tạp hơn X) ta có thể dùng cá phản ứng đốt cháy X để tính n_{CO_2} và n_{H_2O}.

- $m_X = m_Y$ và $n_Y < n_X \rightarrow \overline{M}_X < \overline{M}_Y \Rightarrow d\,(X/Y) = \frac{\overline{M}_X}{\overline{M}_Y} = \frac{n_Y}{n_X} = \frac{P_Y}{P_X} < 1$

(giả sử X, Y đo ở cùng điều kiện t^0, thể tích)

- Nếu nhiều anken tác dụng với hiđro cùng một hiệu suất thì ta có thể thay cá anken này bằng một anken tương đương $C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}}$.

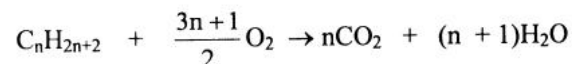
Ví dụ 1: Hỗn hợp M gồm ankan X và anken Y. Đốt cháy hoàn toàn 0,25 mol M cần dùng vừa đủ 21,84 lít O_2 (đktc), sinh ra 13,44 lít CO_2 (đktc).

a) Xác định công thức phân tử của X, Y.

b) Trộn 4,48 lít (đktc) hỗn hợp M với 2,24 lít H_2 (đktc) rồi nung trong bình kí có chứa một ít bột Ni làm xúc tác, sau một thời gian thu được hỗn hợp Q có khối so với H_2 là 12,35. Tính hiệu suất phản ứng hiđro hoá.

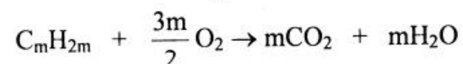
Giải

a)



$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$$

$$x \quad \rightarrow \quad \frac{3n+1}{2}x \rightarrow nx$$



$$C_mH_{2m} + \frac{3m}{2}O_2 \rightarrow mCO_2 + mH_2O$$

$$y \quad \rightarrow \quad \frac{3m}{2}y$$

$$x = 2(n_{O_2} - 1{,}5n_{CO_2}) = 0{,}15 \text{ mol} \Rightarrow y = 0{,}15 - 0{,}15 = 0{,}1 \text{ mol}$$

$\Rightarrow n.0{,}15 + m.0{,}1 = 0{,}6$ hay : $3n + 2m = 12 \Rightarrow n = 2$ và $m = 3$

Công thức của X là C_2H_6 và Y là C_3H_6

b) Trong 0,2 mol M có chứa: 0,12 mol C_2H_6 và 0,08 mol C_3H_6. Khi nung hỗn hợ có phản ứng: $C_3H_6 + H_2 \xrightarrow{Ni} C_3H_8$

$\overline{M}_Q = 12{,}35.2 = 24{,}7$ gam/mol

$\Rightarrow m_Q = m_M + m_{H_2} = 30.0{,}12 + 42.0{,}08 + 2.0{,}1 = 7{,}16$ gam

$\Rightarrow n_Q = \frac{7{,}16}{24{,}7} = 0{,}29$ mol $\Rightarrow n_{H_2}$ phản ứng $= 0{,}2 + 0{,}1 - 0{,}29 = 0{,}01$ mol

Hiệu suất phản ứng hiđro hoá tính theo số mol C_3H_6 vì số mol C_3H_6 ban đầu nhỏ hơn số mol H_2 ban đầu.

$$H = \frac{0{,}01}{0{,}08}.100\% = 12{,}5\%$$

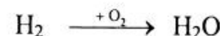
Ví dụ 2: Hỗn hợp X gồm hiđro, propen, propanal (CH_3CH_2CHO) và ancol anlylic (CH_2=CH-CH_2OH). Đốt cháy hoàn toàn 1 mol X thu được 40,32 lít CO_2 (đktc). Đun X với bột Ni một thời gian thu được hỗn hợp Y có tỉ khối so với X là 1,25. Biết rằng 0,1 mol hỗn hợp Y phản ứng vừa đủ với V lít dung dịch Br_2 0,2M. Tính giá trị của V.

Giải

Gọi x là tổng số mol của propen, propanal, ancol anlylic có trong 1 mol X

$\Rightarrow n_{H_2} = (1 - x)$ mol

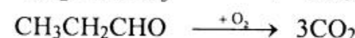
- X + O_2:



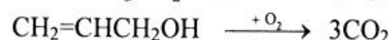
$$H_2 \xrightarrow{+O_2} H_2O$$



$$CH_2{=}CHCH_3 \xrightarrow{+O_2} 3CO_2$$



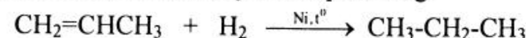
$$CH_3CH_2CHO \xrightarrow{+O_2} 3CO_2$$



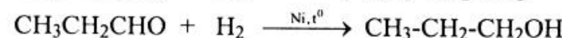
$$CH_2{=}CHCH_2OH \xrightarrow{+O_2} 3CO_2$$

$\Rightarrow x = \frac{n_{CO_2}}{3} = 0{,}6$ mol $\Rightarrow n_{H_2}$ ban đầu $= 1 - 0{,}6 = 0{,}4$ mol

- Nung X xúc tác Ni: Có thể xảy ra các phản ứng:



$$CH_2{=}CHCH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$



$$CH_3CH_2CHO + H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$$



$$CH_2{=}CHCH_2OH + H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$$

Hỗn hợp Y thu được tối đa gồm: CH_2=$CHCH_3$, CH_3CH_2CHO, CH_2=$CHCH_2OH$, CH_3-CH_2-CH_2OH, CH_3-CH_2-CH_3 và H_2 dư.

Ta có: $m_X = m_Y$ (theo định luật bảo toàn khối lượng)

$\Rightarrow d_{X/Y} = \frac{\overline{M}_Y}{\overline{M}_X} = \frac{n_X}{n_Y} = 1{,}25 \Rightarrow n_Y = \frac{1}{1{,}25} = 0{,}8$ mol

$\Rightarrow n_{H_2}$ phản ứng $= n_X - n_Y = 1 - 0{,}8 = 0{,}2$ mol

Tổng số mol liên kết π trong 1 mol X là

$$n_{\text{liên kết } \pi(X)} = x = 0{,}6 \text{ mol}$$

Mỗi một liên kết π kêt hợp một phân tử H_2 hoặc một phân tử Br_2 nên

$$n_{\text{liên kết }\pi(X)} = n_{Br_2} + n_{H_2}\text{ phản ứng}$$

⇒ n_{Br_2} cần dùng để phản ứng hết với 0,8 mol Y là 0,6 - 0,2 = 0,4 mol

Vậy 0,1 mol Y thì phản ứng vừa hết với $\frac{0,4}{8} = 0,05$ mol Br_2 ⇒ $V = \frac{0,05}{0,2} = 0,25$ lít

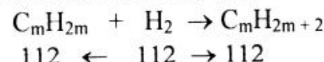
Ví dụ 3: Có một hỗn hợp khí A gồm một ankan, một anken và hiđro. Cho 560m hỗn hợp A đi qua ống sứ chứa bột niken đốt nóng thì chỉ còn lại 448ml kh Cho lượng khí này lội qua lượng dư dung dịch nước brom, thì chỉ còn 280m khí đi qua dung dịch, có tỉ khối so với hiđro bằng 17,8. Tìm công thức của cá hiđrocacbon và thành phần phần trăm theo thể tích của mỗi chất trong hỗn hợ A. Biết thể tích các chất khí đo ở cùng điều kiện, các phản ứng là hoàn toàn.

Giải

Khi đi qua dung dịch nước brom thì thể tích khí giảm, do vậy hiđro đã phả ứng hết, anken còn dư và bị giữ lại trong nước brom.

⇒ V_{H_2} = 560 - 448 = 112ml; $V_{\text{anken dư}}$ = 448 - 280 = 168ml

Đặt công thức của ankan là C_nH_{2n+2} và của anken là C_mH_{2m} (m ≥ 2).

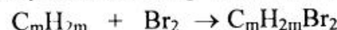


$$C_mH_{2m} + H_2 \rightarrow C_mH_{2m+2}$$
$$112 \leftarrow 112 \rightarrow 112$$

⇒ $V_{C_mH_{2m}}$ ban đầu = 112 + 168 = 280ml

⇒ $V_{C_nH_{2n+2}}$ ban đầu = 560 – 280 - 112 = 168ml

⇒ Khí thu được sau khi nung với Ni là C_mH_{2m+2}, C_nH_{2n+2} và C_mH_{2m} dư.



$$C_mH_{2m} + Br_2 \rightarrow C_mH_{2m}Br_2$$

⇒ Khí đi ra khỏi bình đựng nước brom là C_mH_{2m+2}, C_nH_{2n+2}

⇒ $\overline{M}_{khí} = \frac{168(14n+2) + 112(14m+2)}{280} = 2.17,8$ ⇒ 3n + 2m = 12 (2 ≤ m ≤ 4

m	2	3	4
n	8/3	2	4/3

⇒ Nghiệm phù hợp là m = 3 (C_3H_6) và n = 2 (C_2H_6)

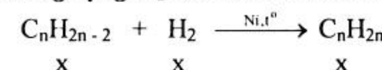
Phần trăm thể tích mỗi khí trong A:

$$\%V_{C_2H_6} = \frac{168.100\%}{560} = 30\%$$

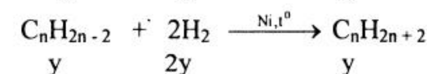
$$\%V_{C_3H_6} = \frac{280.100\%}{560} = 50\%$$

$$\%V_{H_2} = \frac{112.100\%}{560} = 20\%$$

(3) Ankin có phản ứng cộng H_2 vào liên kết ba C≡C.



$$C_nH_{2n-2} + H_2 \xrightarrow{Ni,t^o} C_nH_{2n}$$
$$x \quad\quad x \quad\quad x$$



$$C_nH_{2n-2} + 2H_2 \xrightarrow{Ni,t^o} C_nH_{2n+2}$$
$$y \quad\quad 2y \quad\quad y$$

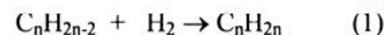
Đặt hỗn hợp X $\begin{cases} C_nH_{2n-2} : a(mol) \\ H_2 : b(mol) \end{cases}$;

Hỗn hợp Y tối đa gồm $\begin{cases} C_nH_{2n+2} : x(mol) \\ C_nH_{2n} : y(mol) \\ C_nH_{2n-2} : [a-(x+y)](mol) \\ H_2 : [b-(x+2y)](mol) \end{cases}$

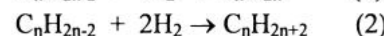
- $n_X - n_Y$ = (a + b) - [x + y + a - (x + y) + b - (x +2y)] = (x + 2y) = n_{H_2} pư ≠ n_{ankin} pư → Thể tích của hỗn hợp khí giảm chính là thể tích của H_2 phản ứng.
- $m_X = m_Y$ (Định luật bảo toàn khối lượng)
- $d(X/Y) = \frac{\overline{M}_X}{\overline{M}_Y} = \frac{n_Y}{n_X} = \frac{P_Y}{P_X} < 1$
- Hàm lượng C, H ở hỗn hợp Y và X là như nhau nên để đơn giản khi giải toán ta nên thay vì đốt cháy Y bằng đốt cháy X.
- Nếu nhiều ankin tác dụng với hiđro cùng một hiệu suất thì ta có thể thay các ankin này bằng một ankin tương đương $C_{\overline{n}}H_{2\overline{n}-2}$.

Ví dụ 1: Hỗn hợp X gồm ankin Y và H_2 có tỉ khối so với H_2 là 6,7. Dẫn X đi qua bột Ni nung nóng cho đến khi các phản ứng xảy ra hoàn toàn thu được hỗn hợp Z có tỉ khối so với H_2 là 16,75. Tìm công thức phân tử của Y.

Giải



$$C_nH_{2n-2} + H_2 \rightarrow C_nH_{2n} \quad (1)$$



$$C_nH_{2n-2} + 2H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} \quad (2)$$

Cho n_X = 1 mol ⇒ $m_Z = m_Z$ = 13,4 gam ⇒ $n_Z = \frac{13,4}{16,75.2} = 0,4$ mol

⇒ n_{H_2} phản ứng = 1 - 0,4 = 0,6 mol

- *Trường hợp 1:* H_2 hết ⇒ n_{H_2} ban đầu = 0,6 mol ⇒ $n_{C_nH_{2n-2}}$ = 1 - 0,6 = 0,4 mol

⇒ m_X = (14n - 2).0,4 + 2.0,6 = 13,4 ⇒ n = 2,32 (loại)

- *Trường hợp 2:* H_2 còn, C_nH_{2n-2} hết ⇒ Sản phẩm hữu cơ thu được chỉ là C_nH_{2n+2}

(2) ⇒ $n_{C_nH_{2n-2}}$ ban đầu = $\frac{1}{2}n_{H_2}$ phản ứng = 0,3 mol

⇒ n_{H_2} ban đầu = 1 - 0,3 = 0,7 mol

⇒ $m_X = (14n - 2).0,3 + 2.0,7 = 13,4 \Rightarrow n = 3$ (C_3H_4)

Ví dụ 2: Cho hỗn hợp khí X gồm HCHO, C_2H_2 và H_2 đi qua ống sứ đựng bột N nung nóng. Sau một thời gian thu được hỗn hợp Y (gồm khí và hơi). Đốt chá hoàn toàn Y cần dùng vừa đủ 0,07 mol O_2, sinh ra 0,055 mol CO_2 và 0,81 gan H_2O. Tính phần trăm thể tích của HCHO trong X.

Giải

Đốt cháy Y cũng là đốt cháy X nên để đơn giản ta thay vì đốt Y bằng đốt X.

Theo định luật bảo toàn nguyên tố H và O ta có: $n_X = n_{H_2O} = 0,045$ mol

$$n_{HCHO} + 2n_{O_2} = 2n_{CO_2} + n_{H_2O} \Rightarrow n_{HCHO} = 2n_{CO_2} + n_{H_2O} - 2n_{O_2} - 0,015\,mol$$

$$\Rightarrow \%V_{HCHO} = \frac{0,015}{0,045}.100\% = 33,33\%$$

Ví dụ 3: Hỗn hợp khí X có thể tích 4,48 lít (đktc) gồm H_2 và vinylaxetilen có tỉ l mol tương ứng là 3 : 1. Cho hỗn hợp X qua xúc tác Ni nung nóng thu được hỗ hợp khí Y có tỉ khối so với H_2 bằng 14,5. Cho toàn bộ hỗn hợp Y ở trên từ t qua nước brom (phản ứng hoàn toàn) thì khối lượng brom đã phản ứng là ba nhiêu gam?

Giải

$$n_{CH_2=CH-C\equiv CH} = \frac{0,2}{4} = 0,05\,mol;\ n_{H_2} = 0,2 - 0,05 = 0,15\,mol \Rightarrow m_X = 2,9\text{ gam}$$

$$\Rightarrow m_Y = m_X = 2,9\text{ gam} \Rightarrow n_Y = \frac{2,9}{2.14,5} = 0,1\,mol;\ n_{\text{liên kết }\pi} = 3n_{C_4H_4} = 0,15\,mol$$

⇒ n_{H_2} phản ứng = 0,2 - 0,1 = 0,1 mol

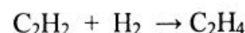
Mỗi một liên kết π kết hợp một phân tử H_2 hoặc một phân tử Br_2 nên

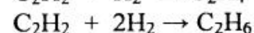
$$n_{\text{liên kết }\pi(X)} = n_{Br_2} + n_{H_2}\text{ phản ứng}$$

⇒ n_{Br_2} = 0,3 - 0,1 = 0,2 mol ⇒ m_{Br_2} = 160.0,2 = 32 gam

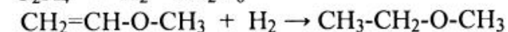
Ví dụ 4: Đun nóng hỗn hợp khí X gồm C_2H_2, C_2H_4, CH_2=CH-O-CH_3, H_2 tron một bình kín dung tích không đổi và có chất xúc tác thích hợp. Sau phản ứn đưa bình về nhiệt độ ban đầu thu được hỗn hợp khí Y không chứa H_2 và á suất trong bình giảm 20% so với ban đầu. Tính phần trăm thể tích H_2 trong hỗ hợp ban đầu.

Giải


$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$


$C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6$


$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$


CH_2=CH-O-CH_3 + H_2 → CH_3-CH_2-O-CH_3

Theo đề ra, Y không chứa H_2

$$\Rightarrow n_{H_2}(X) = n_X - n_Y;\ \frac{P_Y}{P_X} = \frac{n_Y}{n_X} \Rightarrow \frac{P_X - P_Y}{P_X} = \frac{n_X - n_Y}{n_X} = \frac{n_{H_2}}{n_X}$$

$$\Rightarrow \%V_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_X}.100\% = \frac{0,2P_X}{P_X}.100\% = \frac{0,2.100\%}{1} = 20\%$$

Ví dụ 4: Hiđro hóa một hiđrocacbon A (C_8H_{12}) hoạt động quang học thu được hiđrocacbon B (C_8H_{18}) không hoạt động quang học. A không tác dụng với $AgNO_3/NH_3$ và khi tác dụng với H_2 trong sự có mặt của Pd/$PbCO_3$ tạo hợp chất không hoạt động quang học C (C_8H_{14}).

a) Lập luận xác định cấu tạo (có lưu ý cấu hình) và gọi tên A, B, C.

b) Oxi hóa mãnh liệt A bằng dung dịch $KMnO_4$ trong H_2SO_4. Viết phương trình hoá học.

Giải

a) A có độ bất bão hòa $\Delta = \frac{2+2.8-12}{2} = 3$, B có $\Delta = \frac{2+2.8-18}{2} = 0$ và

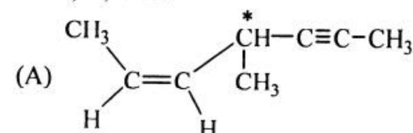
C có $\Delta = \frac{2+2.8-14}{2} = 2$.

Vì A cộng 3 phân tử hđiro để tạo ra B nên A có các liên kết bội hoặc vòng ba cạnh.

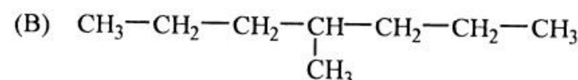
A cộng 1 phân tử H_2 tạo ra C và A không tác dụng với $Ag(NH_3)_2^+$ nên A có một liên kết ba dạng -C≡C-R.

A cũng phải chứa một liên kết đôi dạng *cis*- (Z) ở vị trí đối xứng với liên kết ba, vì khi A cộng 1 phân tử H_2 (xúc tác Pd/$PbCO_3$ làm cho phản ứng chạy theo kiểu *cis*-) tạo C không hoạt động quang học.

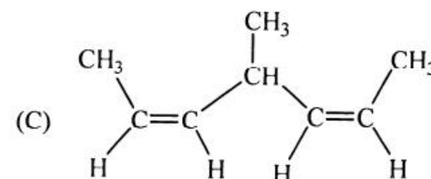
Cấu tạo của A, B, C là:



2Z - 4 - metylhept-2-en-5-in

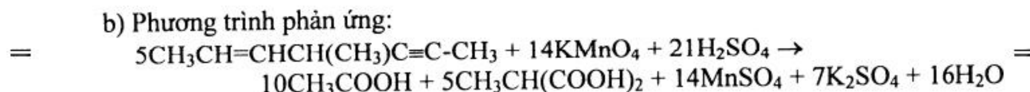


4-metylheptan



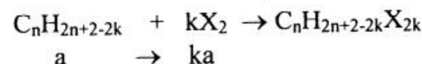
2Z, 5Z-4-metylhepta-2,5-đien

b) Phương trình phản ứng:



$5CH_3CH{=}CHCH(CH_3)C{\equiv}C\text{-}CH_3 + 14KMnO_4 + 21H_2SO_4 \rightarrow$
$10CH_3COOH + 5CH_3CH(COOH)_2 + 14MnSO_4 + 7K_2SO_4 + 16H_2O$

DẠNG 6: BÀI TẬP VỀ PHẢN ỨNG CỘNG HALOGEN X_2 (Br_2, Cl_2)



$$C_nH_{2n+2-2k} + kX_2 \rightarrow C_nH_{2n+2-2k}X_{2k}$$
$$a \quad \rightarrow \quad ka$$

Nếu cho hỗn hợp các hiđrocacbon lội chậm qua bình đựng dung dịch brom thì khối lượng của bình tăng lên là khối lượng hiđrocacbon hấp thụ.

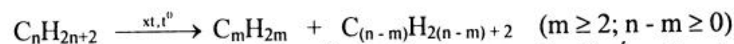
Ví dụ 1: Thực hiện phản ứng tách 15,9 gam hỗn hợp gồm butan và pentan (có tỉ lệ mol tương ứng là 3 : 2) ở điều kiện thích hợp thu được hỗn hợp X gồm các hiđrocacbon mạch hở và hiđro có tỉ khối so với H_2 bằng 15. X phản ứng tối đa với bao nhiêu gam brom trong CCl_4?

Giải

$$n_{C_4H_{10}} = \frac{3.15,9}{3.58 + 2.72} = 0,15\,mol \;;\; n_{C_5H_{12}} = 0,1\,mol$$

$\Rightarrow n_{hh\ ban\ đầu} = 0,15 + 0,1 = 0,25$ mol

$\Rightarrow m_X = m_{hh\ ban\ đầu} = 15,9$ gam $\Rightarrow n_X = \dfrac{15,9}{2.15} = 0,53\,mol$



$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow{xt,t^o} C_mH_{2m} + C_{(n-m)}H_{2(n-m)+2} \quad (m \geq 2;\ n - m \geq 0)$$

$\Rightarrow$ Khi thực hiện phản ứng tách thì số mol hỗn hợp tăng lên là số mol mol anken sinh ra.

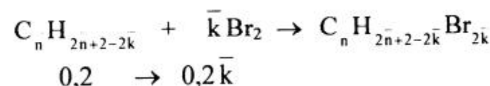
$\Rightarrow n_{anken} = n_{Br_2} = 0,53 - 0,25 = 0,28$ mol $\Rightarrow m_{Br_2} = 160.0,28 = 44,8$ gam

Ví dụ 2: Cho 4,48 lít (đktc) hỗn hợp khí X gồm hai hiđrocacbon mạch hở lội chậm qua bình đựng 1,4 lít dung dịch Br_2 0,5M. Sau phản ứng hoàn toàn, nồng độ Br_2 giảm một nửa và khối lượng bình tăng 6,7 gam. Xác định công thức của hai hiđrocacbon.

Giải

$n_X = \dfrac{4,48}{22,4} = 0,2\,mol$; n_{Br_2} phản ứng $= 1,4.0,25 = 0,35$ mol

Đặt công thức chung của hai hiđrocacbon là $C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2-2\bar{k}}$



$$C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2-2\bar{k}} + \bar{k}Br_2 \rightarrow C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2-2\bar{k}}Br_{2\bar{k}}$$
$$0,2 \quad \rightarrow \quad 0,2\bar{k}$$

$\Rightarrow n_{Br_2} = 0,2\bar{k} = 0,35 \Rightarrow \bar{k} = \dfrac{0,35}{0,2} = 1,75 \Rightarrow k_1 = 1 < \bar{k} = 1,75 < k_2$

Khối lượng của bình tăng lên là khối lượng của hiđrocacbon hấp thụ

$\Rightarrow m_{C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2-2\bar{k}}} = 6,7$ gam

$\Rightarrow \bar{M} = 14\bar{n} + 2 - 2.1,75 = \dfrac{6,7}{0,2} \Rightarrow \bar{n} = 2,5$

$\Rightarrow$ X phải chứa 1 chất là C_2H_4 hoặc C_2H_2

Xét hai trường hợp sau :

- *Trường hợp 1:* X chứa C_2H_4 ($k_1 = 1$) : a (mol)

Đặt công thức của chất còn lại là $C_nH_{2n+2-2k_2}$: b (mol) $(3 \leq n \leq 4)$

Ta có:

$$a + b = 0,2 \quad (1)$$
$$\bar{k} = \frac{1.a + k_2b}{0,2} = 1,75 \Rightarrow a + k_2b = 0,35 \quad (2)$$
$$\bar{n} = \frac{2.a + nb}{0,2} = 2,5 \Rightarrow 2a + nb = 0,5 \quad (3)$$

Nếu n = 3 thì từ (1) và (3) $\Rightarrow$ a = b = 0,1 mol. Kết hợp với (2) $\Rightarrow k_2 = 2,5$ (loại)

Nếu n = 4 thì từ (1) và (3) $\Rightarrow$ a = 0,15 mol ; b = 0,05 mol. Kết hợp với (2) $\Rightarrow k_2 = 4$ (C_4H_2)

- *Trường hợp 2:* X chứa C_2H_2 ($k_2 = 2$) : a (mol)

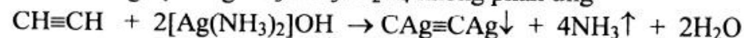
$\Rightarrow$ Chất còn lại có dạng C_mH_{2m} (vì có $k_1 = 1$) : b (mol)

Từ (1) và (2) $\Rightarrow$ a = 0,05 mol và b = 0,15 mol $\Rightarrow 2.0,05 + m.0,15 = 0,5 \Rightarrow m = \dfrac{8}{3}$ (loại)

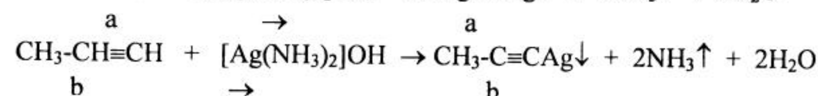
Ví dụ 3: Hỗn hợp X gồm C_2H_2, C_2H_4 và C_3H_4 (mạch hở). Cho m gam X phản ứng với lượng dư dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3, xuất hiện 130,8 gam kết tủa. Mặt khác, cho m gam X phản ứng dung dịch Br_2 dư, kết thúc các phản ứng thấy có 272 gam Br_2 bị mất màu. Đốt cháy hết m gam X, sinh ra 53,76 lít CO_2 (đktc). Tính khối lượng của mỗi chất trong m gam X.

Giải

- m gam X + dung dịch $AgNO_3/NH_3$: C_2H_4 không phản ứng



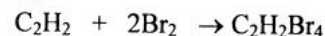
$$CH{\equiv}CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CAg{\equiv}CAg\downarrow + 4NH_3\uparrow + 2H_2O$$



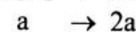
$$a \quad \rightarrow \quad a$$
$$CH_3\text{-}CH{\equiv}CH + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3\text{-}C{\equiv}CAg\downarrow + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$$
$$b \quad \rightarrow \quad b$$

$\Rightarrow m_{kết\ tủa} = 240a + 147b = 130,8$ (1)

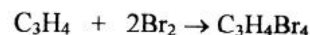
- m gam X + Br_2:



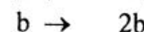
$$C_2H_2 + 2Br_2 \rightarrow C_2H_2Br_4$$



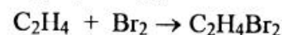
$$a \rightarrow 2a$$



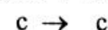
$$C_3H_4 + 2Br_2 \rightarrow C_3H_4Br_4$$



$$b \rightarrow 2b$$



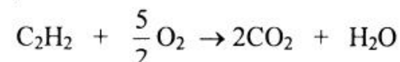
$$C_2H_4 + Br_2 \rightarrow C_2H_4Br_2$$



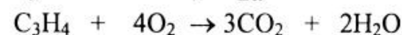
$$c \rightarrow c$$

$\Rightarrow n_{Br_2} = 2a + 2b + c = \dfrac{27,2}{160} = 1,7$ (2)

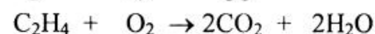
• m gam X + O_2:


$C_2H_2 + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$


a → 2a


$C_3H_4 + 4O_2 \rightarrow 3CO_2 + 2H_2O$


b → 3b


$C_2H_4 + O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$


c → 2c

$\Rightarrow n_{CO_2} = 2a + 3b + 2c = 2,4$ (3)

Giải hệ (1), (2) và (3) ta được:

$$\begin{cases} a = 0,3\,mol \\ b = 0,4\,mol \\ c = 0,3\,mol \end{cases}$$

Khối lượng của mỗi chất trong m gam X là

$m_{C_2H_2} = 26.0,3 = 7,8$ gam

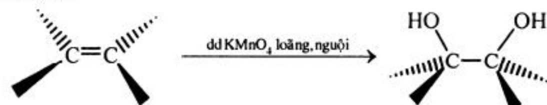
$m_{C_3H_4} = 40.0,4 = 16$ gam

$m_{C_2H_4} = 28.0,3 = 8,4$ gam

DẠNG 7: BÀI TẬP VỀ PHẢN ỨNG OXI HÓA

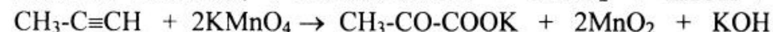
a) Oxi hoá bởi dung dịch $KMnO_4$

• *Anken hoặc ankađien*



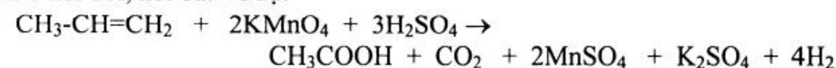
• *Ankin*

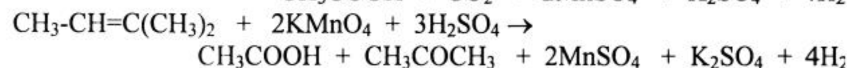

$3CH\equiv CH + 8KMnO_4 \rightarrow 3KOOC\text{-}COOK + 8MnO_2 + 2KOH + 2H_2$


$CH_3\text{-}C\equiv CH + 2KMnO_4 \rightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}COOK + 2MnO_2 + KOH$

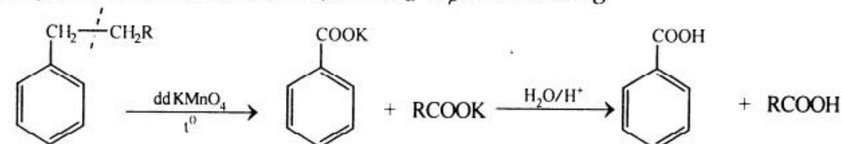
Chú ý:

- Nếu dung dịch $KMnO_4$ loãng, nóng thì có thể bị oxi hoá cắt mạch nối đôi, nối ba.
- Nếu thực hiện trong môi trường axit (H_2SO_4 loãng) thì xảy ra sự oxi hoá mạch ở nối đôi, nối ba. Ví dụ:


$CH_3\text{-}CH=CH_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow CH_3COOH + CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 4H_2$

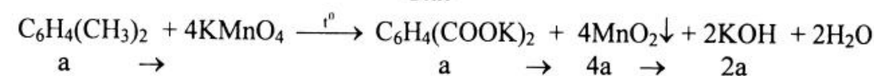

$CH_3\text{-}CH=C(CH_3)_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow CH_3COOH + CH_3COCH_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 4H_2$

• *Ankylbenzen bị oxi hóa cắt mạch ở C_α–C_β khi đun nóng*



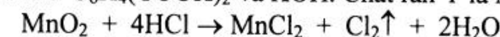
Ví dụ 1: Oxi hóa hoàn toàn m gam p-xilen (p-đimetylbenzen) bằng dung dịch $KMnO_4$ đun nóng, vừa đủ thu được dung dịch X và chất rắn Y. Cho chất rắn Y phản ứng hết với dung dịch HCl đặc, dư thấy thoát ra x mol Cl_2. Tính số mol HCl phản ứng vừa đủ với các chất có trong dung dịch X theo x.

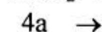
Giải


$C_6H_4(CH_3)_2 + 4KMnO_4 \xrightarrow{t^0} C_6H_4(COOK)_2 + 4MnO_2\downarrow + 2KOH + 2H_2O$

a → a → 4a → 2a

Dung dịch X chứa: $C_6H_4(COOK)_2$ và KOH. Chất rắn Y là MnO_2

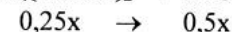

$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$

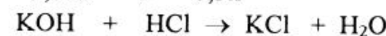

4a → 4a

$\Rightarrow n_{Cl_2} = 4a = x \Rightarrow a = 0,25x$

X + HCl:


$C_6H_4(COOK)_2 + 2HCl \rightarrow C_6H_4(COOH)_2 + 2KCl$


0,25x → 0,5x

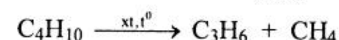

$KOH + HCl \rightarrow KCl + H_2O$


0,5x → 0,5x

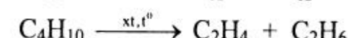
$\Rightarrow n_{HCl} = 0,5x + 0,5x = x$ (mol)

Ví dụ 2: Nung nóng đến phản ứng hoàn toàn m_1 gam C_4H_{10} thu được hỗn hợp X gồm C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, CH_4. Hấp thụ từ từ X vào bình chứa dung dịch $KMnO_4$ loãng, nguội (dư), thấy khối lượng bình tăng m_2 gam. Đốt cháy hết hỗn hợp khí Y đi ra khỏi dung dịch $KMnO_4$ thu được 5,6 lít CO_2 (đktc) và 8,1 gam H_2O. Tính giá trị của m_1, m_2.

Giải


$C_4H_{10} \xrightarrow{xt, t^0} C_3H_6 + CH_4$

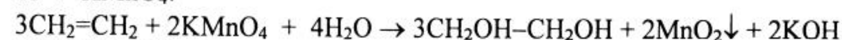

x x x

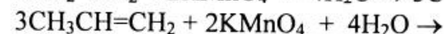

$C_4H_{10} \xrightarrow{xt, t^0} C_2H_4 + C_2H_6$


y y y

Gọi a là số mol ban đầu của $C_4H_{10} \Rightarrow n_{C_4H_{10}}$ còn = a - (x + y)

• X + $KMnO_4$:


$3CH_2=CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3CH_2OH\text{–}CH_2OH + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$


$3CH_3CH=CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow$


$3CH_3CHOH\text{–}CH_2OH + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$

Khí Y gồm: CH_4, C_2H_6 và C_4H_{10}

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$
$$x \rightarrow x \rightarrow 2x$$
$$C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$
$$y \rightarrow 2y \rightarrow 3y$$
$$C_4H_{10} + \frac{13}{2}O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$$
$$(a - x - y) \rightarrow 4(a - x - y) \rightarrow 5(a - x - y)$$

$\Rightarrow n_{H_2O} - n_{CO_2} = (2x - x) + (3y - 2y) + 5(a - x - y) - 4(a - x - y) = a = 0,2$ mol

$\Rightarrow m_1 = 58.0,2 = 11,6$ gam

Mặt khác: $m_Y = m_C + m_H = 12n_{CO_2} + 2n_{H_2O} = 12.0,25 + 2.0,45 = 3,9$ gam

$\Rightarrow m_2 = m_1 - m_Y = 11,6 - 3,9 = 7,7$ gam

Ví dụ 3: Đốt cháy hoàn toàn 4,5 gam hỗn hợp khí X gồm ankan A và anken B cần dùng V_1 lít O_2 (đktc) và sinh ra 6,72 lít CO_2 (đktc).

a) Tính giá trị của V_1 và công thức của A.

b) Cho X lội qua bình đựng lượng dư dung dịch $KMnO_4$ 0,1M, kết thúc phản ứng thấy có V_2 lít dung dịch $KMnO_4$ bị mất màu. Tính giá trị của V_2.

Giải

a) Đặt công thức tổng quát: $\begin{cases} A: C_nH_{2n+2} : a\ (mol) \\ B: C_mH_{2m} : b\ (mol) \end{cases}$

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$$
$$a \rightarrow \frac{3n+1}{2}a \rightarrow na$$
$$C_mH_{2m} + \frac{3m}{2}O_2 \rightarrow mCO_2 + mH_2O$$
$$b \rightarrow \frac{3m}{2}b \rightarrow mb$$

$\Rightarrow n_{CO_2} = na + mb = 0,3$ (1)

$m_X = (14n + 2)a + 14mb = 4,5$ (2)

Từ (1) và (2) $\Rightarrow a = 0,15$ mol

Thay a và (1) ta được:

$0,15n + mb = 0,3$ $(n \geq 1 ; mb > 0) \Rightarrow n = 1$ (CH_4) và $mb = 0,15$

$\Rightarrow n_{O_2} = \frac{3n+1}{2}a + \frac{3m}{2}b = 1,5.0,3 + 0,15 = 0,6$ mol $\Rightarrow V_1 = 13,44$ lít

b) CH_4 không phản ứng

$$3C_mH_{2m} + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3C_mH_{2m}(OH)_2 + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$$
$$\frac{0,15}{m} \rightarrow \frac{0,1}{m}$$

$\Rightarrow V_2 = \frac{n_{KMnO_4}}{C_{KMnO_4}} = \frac{0,1}{0,1.m} = \frac{1}{m}$ lít

Do B là chất khí ở điều kiện thường nên $m \leq 4$

m	2	3	4
V_2 (lít)	0,5	1/3	0,25

Ví dụ 4: Từ tinh dầu hoa hồng người ta tách được chất **X**. Kết quả phân tích cho thấy X có phần trăm khối lượng các nguyên tố: 77,922% C ; 11,688% H, còn lại là oxi. Tỉ khối hơi của X so với H_2 là 77. Khi oxi hoá X bởi dung dịch $KMnO_4$ trong H_2SO_4 loãng, thu được sản phẩm hữu cơ gồm axeton, axit oxalic và axit lenilic ($CH_3COCH_2CH_2COOH$).

a) Xác định công thức cấu tạo của X.

b) Đun nóng X với dung dịch axit dễ dàng thu được sản phẩm Y có cùng công thức phân tử với X, song khi ozon phân Y chỉ cho một sản phẩm duy nhất. Tìm công thức cấu tạo của Y và viết cơ chế chuyển X thành Y.

Giải

a) Ta có:

$$x : y : z = \frac{\%C}{12} : \frac{\%H}{1} : \frac{\%O}{16} = \frac{77,92}{12} : \frac{11,68}{1} : \frac{10,4}{16} = 10 : 18 : 1$$

$\Rightarrow X : (C_{10}H_{18}O)_n \Rightarrow n = \frac{154}{154} = 1$

$\Rightarrow$ Công thức phân tử của X : $C_{10}H_{18}O$

$X + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

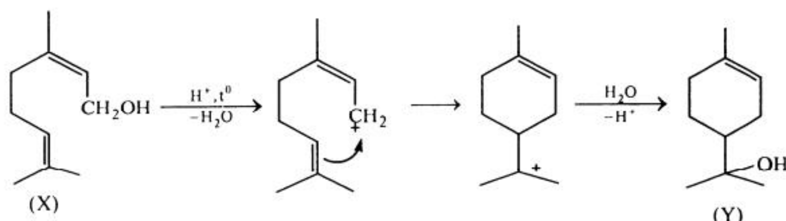
$CH_3COCH_3 + HOOC\text{-}COOH + CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$

$\Rightarrow$ Công thức cấu tạo của X là

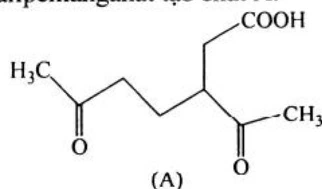
$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2OH$ ≡ (Geraniol, CH_2OH) hay (Nerol, CH_2OH)

Geraniol Nerol

b) Y phải là hợp chất mạch vòng chứa một nối đôi trong vòng, Y sinh ra từ X do phản ứng đóng vòng. Công thức cấu tạo của Y và cơ chế phản ứng chuyển X thành Y.



Ví dụ 5: Limonen ($C_{10}H_{16}$) là tecpen có trong vỏ quả cam, chanh và bưởi. Oxi hóa limonen bằng kalipemanganat tạo chất A.

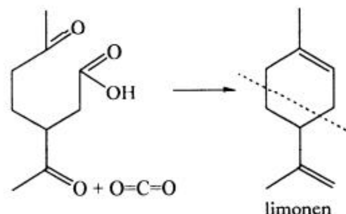


a) Dùng dữ kiện trên và qui tắc isopren xác định cấu trúc của limonen.

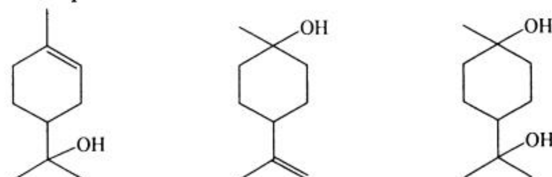
b) Viết công thức các sản phẩm chính hình thành khi hiđrat hóa limonen.

Giải

a) Cấu tạo:



b) Các sản phẩm chính khi hiđrat hóa:



Ví dụ 6: Đốt cháy hoàn toàn 0,122 gam chất hữu cơ (A), cho toàn bộ sản phẩm cháy (chỉ có CO_2 và H_2O) vào bình chứa lượng dư nước vôi trong. Sau thí nghiệm thấy bình đựng nước vôi trong tăng khối lượng là 0,522 gam và tạo ra 0,9 gam kết tủa.

a) Tìm công thức đơn giản nhất của (A).

b) Hợp chất (B) có công thức phân tử giống như công thức đơn giản nhất của (A). Khi oxi hóa hoàn toàn (B) bằng $K_2Cr_2O_7$ trong môi trường H_2SO_4 ta được xetođiaxit (X) mạch không nhánh, phân tử (X) có ít hơn một nguyên tử cacbon so với phân tử (B). Khi cho (B) cộng hợp H_2 dư thu được propylxiclohexan.

Khi cho (B) tác dụng với dung dịch $KMnO_4$ loãng thu được chất (Y) có số nguyên tử cacbon bằng số nguyên tử cacbon trong chất (B). Biết M_Y = 190 đvC. Viết công thức cấu tạo của (B), (X), (Y).

Giải

a) Tìm công thức đơn giản của A:

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

$$0,009 \quad \leftarrow \quad 0,009$$

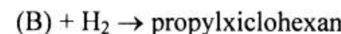
$$\Rightarrow n_{H_2O} = \frac{0,522 - 44.0,009}{18} = 0,007 \text{ mol}$$

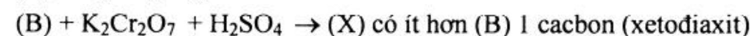
$$\Rightarrow m_C = 12n_{CO_2} = 0,108 \text{ gam};\ m_H = 2n_{H_2O} = 0,014 \text{ gam}$$

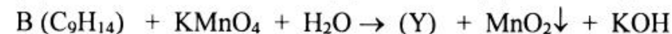
$$\Rightarrow m_O = 0,122 - (0,108 + 0,014) = 0 \Rightarrow \text{A là hiđrocacbon } (C_xH_y).$$

$$\Rightarrow x : y = \frac{m_C}{12} : \frac{m_H}{1} = \frac{0,108}{12} : \frac{0,014}{1} = 9:14 \Rightarrow \text{Công thức đơn giản của A là } C_9H_{14}.$$

b) Công thức cấu tạo của (B), (X), (Y)


(B) + H_2 → propylxiclohexan

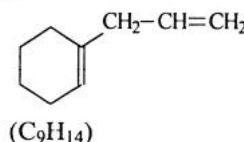

(B) + $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4 → (X) có ít hơn (B) 1 cacbon (xetođiaxit)


B (C_9H_{14}) + $KMnO_4$ + H_2O → (Y) + $MnO_2\downarrow$ + KOH

Y có số nguyên tử cacbon bằng số nguyên tử cacbon của B và M_Y = 190

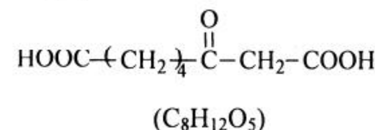
$$\Rightarrow \text{Số nhóm OH trong Y là } \frac{M_Y - M_B}{17} = \frac{190 - 122}{17} = 4$$

⇒ CTCT (B):



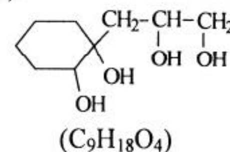
(C_9H_{14})

⇒ CTCT (X):



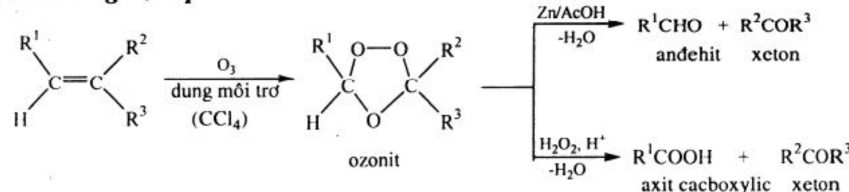
($C_8H_{12}O_5$)

⇒ CTCT (Y):



($C_9H_{18}O_4$)

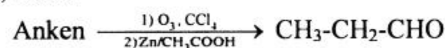
b) Phản ứng ozon phân



Ví dụ 1: Một anken sau khi ozon phân cho sản phẩm hữu cơ duy nhất là anđehi propionic; khi cộng hợp brom trong bình làm bằng vật liệu phân cực chỉ tạo ra sản phẩm là một đồng phân không quang hoạt. Hãy cho biết cấu trúc của anken đó và cấu trúc của sản phẩm tạo thành trong phản ứng cộng brom của anken.

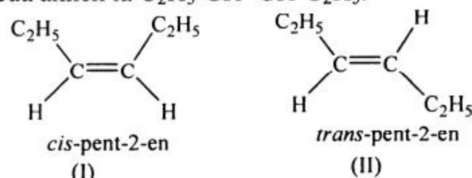
Giải

Theo đề ra, ta có:

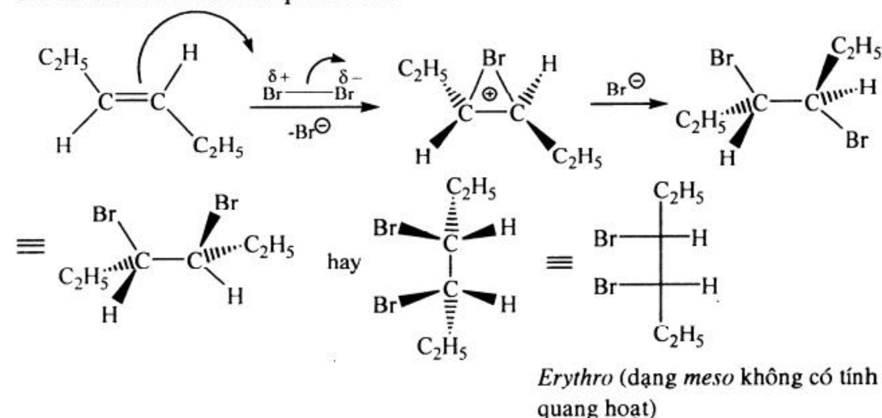


$$\text{Anken} \xrightarrow[2)\,Zn/CH_3COOH]{1)\,O_3,\,CCl_4} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHO$$

⇒ Công thức của anken là $C_2H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}C_2H_5$.



Giả sử anken đó là trans-pent-2-en.



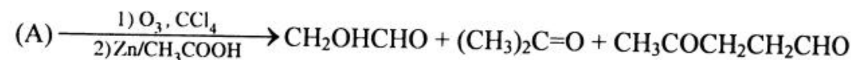
Erythro (dạng *meso* không có tính quang hoạt)

⇒ Anken đó là trans-pent-2-en

Ví dụ 2: Ozon phân hợp chất A có trong tinh dầu hoa hồng thu được một hỗn hợp gồm $CH_2OH\text{–}CHO$; $(CH_3)_2C{=}O$; $CH_3COCH_2CH_2CHO$. Hãy xác định cấu tạo của A.

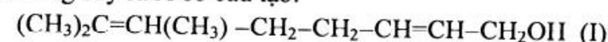
Giải

Từ sản phẩm của phản ứng ozon phân A:



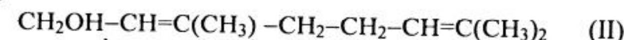
$$(A) \xrightarrow[2)\,Zn/CH_3COOH]{1)\,O_3,\,CCl_4} CH_2OHCHO + (CH_3)_2C{=}O + CH_3COCH_2CH_2CHO$$

Ta dễ dàng suy ra A có cấu tạo:



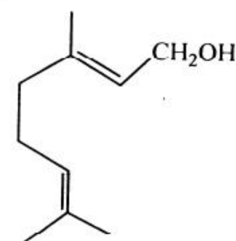
$(CH_3)_2C{=}CH(CH_3)\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH{=}CH\text{–}CH_2OH$ (I)

Hoặc:

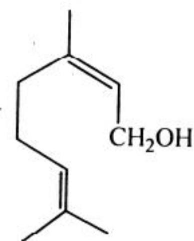


$CH_2OH\text{–}CH{=}C(CH_3)\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH{=}C(CH_3)_2$ (II)

Do thành phần của tinh dầu là tecpen, mà tecpen có bộ khung cacbon do các mắt xích isopren kết hợp với nhau theo kiểu "đầu nối với đuôi" nên công thức phù hợp là (II).

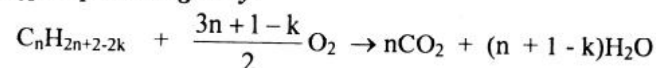


Geraniol



Nerol

c) Bài tập về phản ứng cháy



$$C_nH_{2n+2-2k} + \frac{3n+1-k}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1-k)H_2O$$

$$a \rightarrow \frac{3n+1-k}{2}a \rightarrow na \rightarrow (n+1-k)a$$

- Nếu $n_{CO_2} < n_{H_2O}$ hoặc $1{,}5n_{CO_2} < n_{O_2} \leftrightarrow k < 1 \rightarrow k = 0$

⇒ A là ankan (C_nH_{2n+2})

$$n = \frac{n_{CO_2}}{a} = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO_2} - n_{H_2O}} = \frac{n_{CO_2}}{2(1{,}5n_{CO_2} - n_{O_2})}$$

- Nếu $n_{CO_2} = n_{H_2O}$ hoặc $1{,}5n_{CO_2} = n_{O_2} \leftrightarrow k = 1$

⇒ A là anken hoặc mono xicloankan (C_nH_{2n+2})

- Nếu $n_{CO_2} > n_{H_2O}$ hoặc $1{,}5n_{CO_2} > n_{O_2} \leftrightarrow k > 1$.

Khi k = 2 thì A là C_nH_{2n-2} (ankin, ankađien, ...) lúc này:

$$n = \frac{n_{CO_2}}{a} = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO_2} - n_{H_2O}} = \frac{n_{CO_2}}{2(1{,}5n_{CO_2} - n_{O_2})}$$

- Đốt cháy hỗn hợp gồm ankan A (C_mH_{2m+2}) và anken B (C_nH_{2n}) thì:

$$a = n_{H_2O} - n_{CO_2} = 2(n_{O_2} - 1{,}5n_{CO_2})$$

$$m = \frac{n_{CO_2(A)}}{a} < \frac{n_{CO_2(A+B)}}{a}$$

- Đốt cháy hoàn toàn hỗn hợp gồm anken A (C_mH_{2m}) và ankin B (C_nH_{2n-2}) thì:

$$b = n_{CO_2} - n_{H_2O} = 2(1,5n_{CO_2} - n_{O_2})$$

$$m = \frac{n_{CO_2(B)}}{b} < \frac{n_{CO_2(A+B)}}{b}$$

- Đốt cháy hoàn toàn hỗn hợp gồm ankan A (C_mH_{2m+2}) và ankin B (C_nH_{2n-2}) thì:

$$a - b = n_{H_2O} - n_{CO_2} = 2(n_{O_2} - 1,5n_{CO_2})$$

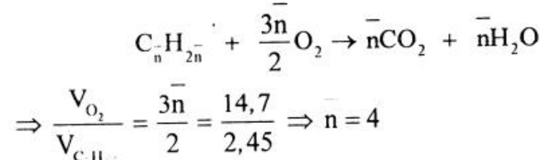
Ví dụ 1: X, Y, Z lần lượt là ankan, ankađien liên hợp và ankin, điều kiện thường tồn tại ở thể khí. Đốt cháy 2,45 lít hỗn hợp ba chất này cần 14,7 lít khí O_2, thu được CO_2 và H_2O có số mol bằng nhau. Các thể tích khí đều đo ở 25°C và 1 atm.

a) Xác định công thức phân tử của X, Y và Z.

b) Y cộng Br_2 theo tỉ lệ mol 1:1 tạo ba sản phẩm đồng phân. Dùng cơ chế phản ứng giải thích sự hình thành các sản phẩm này.

Giải

a) Gọi công thức trung bình của X, Y, Z là $C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}}$ (do số mol CO_2 và H_2O bằng nhau).

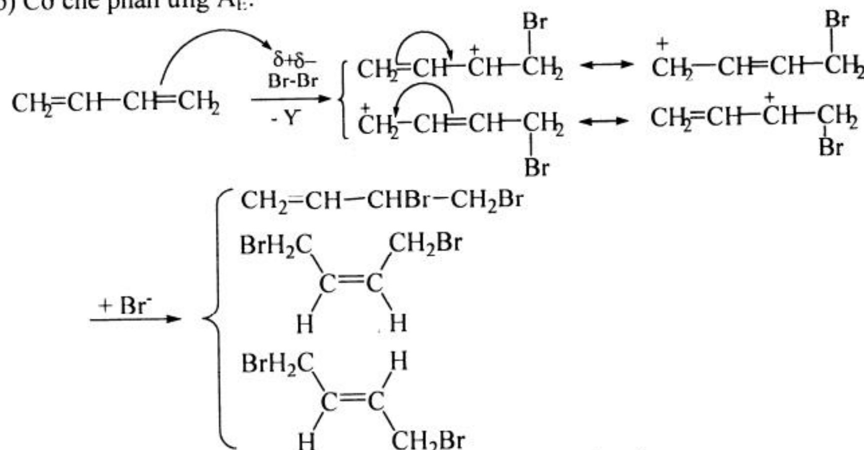


$$C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}} + \frac{3\bar{n}}{2}O_2 \rightarrow \bar{n}CO_2 + \bar{n}H_2O$$

$$\Rightarrow \frac{V_{O_2}}{V_{C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}}}} = \frac{3\bar{n}}{2} = \frac{14,7}{2,45} \Rightarrow \bar{n} = 4$$

Vì X, Y, Z điều kiện thường đều tồn tại ở thể khí (trong phân tử, số nguyên tử C ≤ 4), nên công thức phân tử của X là C_4H_{10} và Y, Z là C_4H_6.

b) Cơ chế phản ứng A_E:

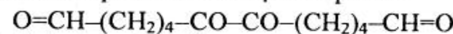


Ví dụ 2: Cho một hiđrocacbon A có chứa 88,89% C về khối lượng.

a) Xác định công thức thực nghiệm của A.

b) Đốt cháy 0,01 mol A, sản phẩm cháy tác dụng không hết 150ml Ba(OH) 1M. Xác định công thức phân tử của A.

c) Khi ozon phân A thu được sản phẩm:



$O{=}CH{-}(CH_2)_4{-}CO{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CH{=}O$

Xác định công thức cấu tạo của A. Biết A có thể tác dụng với tác nhân đienophin.

Giải

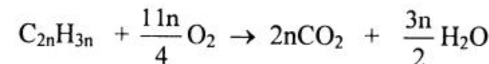
a) %H = 100% - 88,89 = 11,11%. Đặt công thức tổng quát của A là C_xH_y.

Ta có:

$$x:y = \frac{\%C}{12} : \frac{\%H}{1} = \frac{88,89}{12} : \frac{11,11}{1} = 2:3$$

⇒ Công thức thực nghiệm của A là C_2H_3.

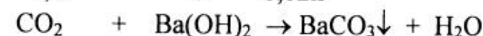
b)



$$C_{2n}H_{3n} + \frac{11n}{4}O_2 \rightarrow 2nCO_2 + \frac{3n}{2}H_2O$$



$$0,01 \qquad \rightarrow \qquad 0,02n$$



$$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O$$



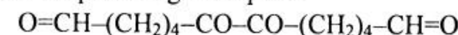
$$0,02n \rightarrow 0,02n$$

$\Rightarrow n_{BaCO_3} = 0,02n < 0,15 \Rightarrow n < 7,5$

Vì H chẵn nên n chẵn ⇒ n = 2; 4; 6

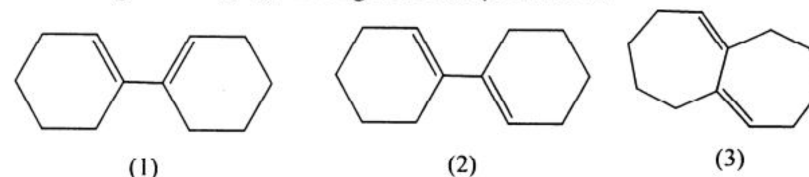
⇒ Công thức phân tử của A có thể là C_4H_6, C_8H_{12}, $C_{12}H_{18}$.

c) Từ sản phẩm của phản ứng ozon phân:



$O{=}CH{-}(CH_2)_4{-}CO{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CH{=}O$

⇒ A có công thức: $C_{12}H_{18}$ và công thức cấu tạo có thể là:



(1) (2) (3)

Do A tham gia phản ứng với tác nhân đienophin nên A phải có cấu hình s-cis ⇒ A là (1).

Ví dụ 3: A là hiđrocacbon không làm mất màu dung dịch brom. Đốt cháy hoàn toàn 0,02 mol A và hấp thu sản phẩm cháy vào dung dịch chứa 0,15 mol $Ca(OH)_2$ thu được kết tủa và khối lượng bình tăng lên 11,32 gam. Cho dung dịch $Ba(OH)_2$ dư vào dung dịch thu được kết tủa lại tăng lên, tổng khối lượng kết tuả hai lần là 24,85 gam. A không với dung dịch $KMnO_4/H_2SO_4$ nóng, còn khi monoclo hóa trong điều kiện chiếu sáng thì chỉ tạo một sản phẩm duy nhất.

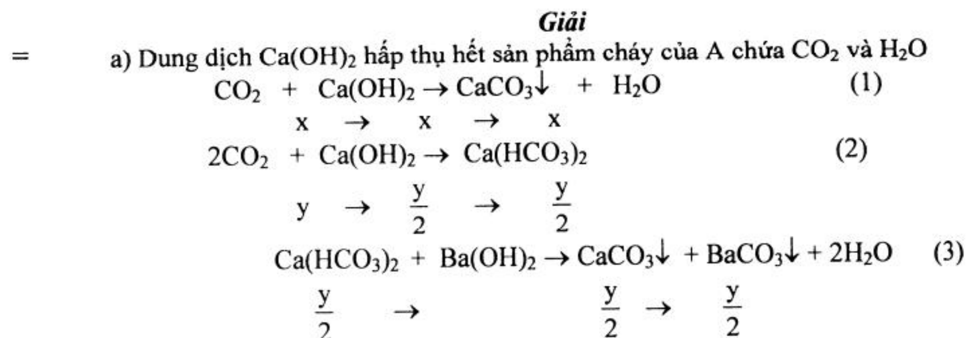
a) Xác định công thức cấu tạo và gọi tên A.

b) Người ta có thể điều chế A từ phản ứng giữa benzen và anken tương ứng trong axit sunfuric. Dùng cơ chế phản ứng để giải thích phản ứng này.

c) Mononitro hóa A bằng cách cho phản ứng với axit nitric (có mặt axit sunfuric đặc) thì sản phẩm chính thu được là gì? Tại sao?

Giải

a) Dung dịch $Ca(OH)_2$ hấp thụ hết sản phẩm cháy của A chứa CO_2 và H_2O

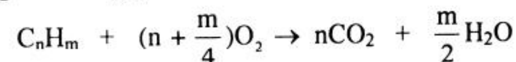


Đặt số mol CO_2 tham gia các phản ứng (1) và (2) lần lượt là x và y, ta có:

$$\begin{cases} x + \frac{y}{2} = 0,15 \\ 100\left(x + \frac{y}{2}\right) + 197\frac{y}{2} = 24,85 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,1\,mol \\ y = 0,1\,mol \end{cases}$$

$$\Rightarrow n_{CO_2} = x + y = 0,2\,mol \Rightarrow n_{H_2O} = \frac{m_{\text{bình tăng}} - m_{CO_2}}{18} = \frac{11,32 - 44.0,2}{18} = 0,14\,mol$$

Đặt công thức tổng quát của A là C_nH_m:

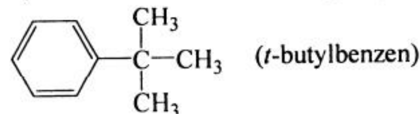


0,02 → 0,02n → 0,01m

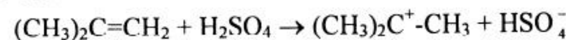
$$\Rightarrow n = \frac{n_{CO_2}}{0,02} = \frac{0,2}{0,02} = 10;\ m = \frac{n_{H_2O}}{0,01} = \frac{0,14}{0,01} = 14$$

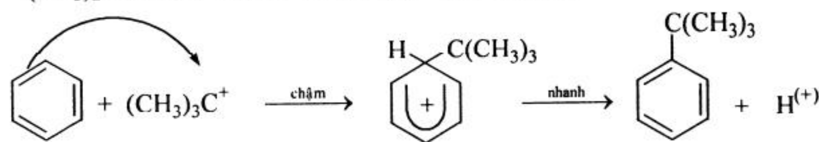
⇒ Công thức phân tử của A là $C_{10}H_{14}$ ($\Delta = 4$).

Vì A không làm mất màu dung dịch brom (cấu trúc thơm), không tác dụng với dun dịch $KMnO_4/H_2SO_4$ (chỉ có một nhóm thế) và monoclo hóa (ánh sáng) chỉ tạo mộ sản phẩm duy nhất (nhóm thế có cấu trúc đối xứng cao) nên cấu tạo của A là:

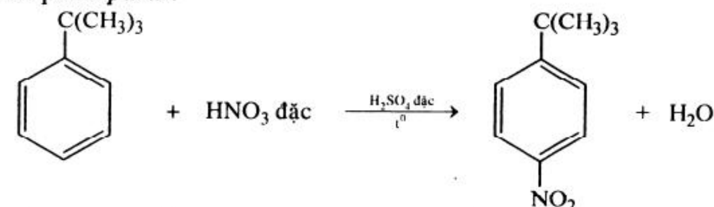


b) Cơ chế:





c) Nhóm ankyl nói chung định hướng thế vào các vị trí *ortho-* và *para-*. Tuy nhiên, do nhóm *t*-butyl có kích thước lớn gây án ngữ không gian nên sản phẩm chính là sản phẩm *para-*:



Ví dụ 4: Hỗn hợp M gồm ankan X và ankin Y. Đốt cháy hoàn toàn 0,25 mol M cần dùng vừa đủ 16,24 lít O_2 (đktc), sinh ra 11,2 lít CO_2 (đktc).

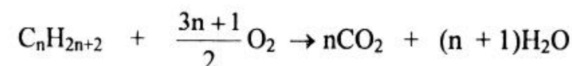
a) Xác định công thức của X, Y.

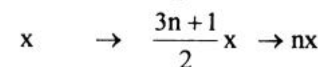
b) Từ X viết phương trình tổng hợp Y.

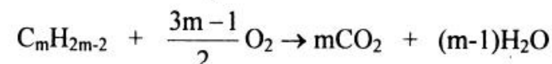
c) Cho 0,25 mol M lội chậm qua bình đựng lượng dư dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3 đến phản ứng hoàn toàn. Tính khối lượng kết tủa thu được.

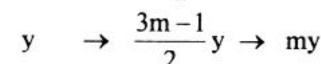
Giải

a)









$x - y = 2(n_{O_2} - 1,5n_{CO_2}) = -0,05$ mol hay $y - x = 0,05$ (1)

Mặt khác:

$x + y = 0,25$ (2)

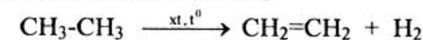
Giải hệ (1) và (2) ta được: $x = 0,1$ và $y = 0,15$

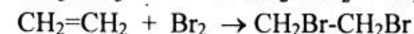
$\Rightarrow n_{CO_2} = n.0,1 + m.0,15 = 0,5$

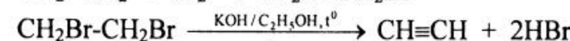
Hay: $2n + 3m = 10 \Rightarrow n = 2$ và $m = 2$

Công thức của X là C_2H_6 và Y là C_2H_2

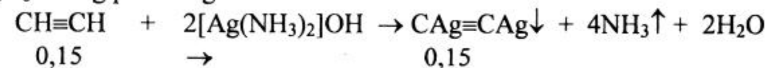
b)







c) C_2H_6 không phản ứng



$\Rightarrow m_{\text{kết tủa}} = 240.0,15 = 36$ gam

Ví dụ 5: Hỗn hợp M gồm C_2H_4 và hai hiđrocacbon X, Y kế tiếp nhau trong cùn dãy đồng đẳng. Đốt cháy hoàn toàn 0,325 mol M, cần dùng vừa đủ 19,6 lít C (đktc), sinh ra 11,2 lít CO_2 (đktc).

a) Xác định công thức phân tử của X, Y.

b) Cho 0,325 mol M trên lội chậm qua bình đựng dung dịch brom, kết thú phản ứng có tối đa m gam brom phản ứng. Tính m.

Giải

a) $n_{O_2} = \dfrac{19,6}{22,4} = 0,875\,\text{mol}$; $n_{CO_2} = \dfrac{11,2}{22,4} = 0,5\,\text{mol} \Rightarrow \dfrac{n_{O_2}}{n_{CO_2}} = \dfrac{0,875}{0,5} = 1,75 > 1,$

$\Rightarrow$ X, Y là ankan

Đặt công thức chung của X, Y là $C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2}$

$$\bar{n} = \frac{n_{CO_2}\,(\text{ankan})}{2(n_{O_2} - 1,5n_{CO_2})} < \frac{0,5}{2(0,875 - 1,5.0,5)} = 2 \Rightarrow n_1 = 1\ (CH_4) \text{ và } n_2 = 2\ (C_2H_6)$$

b) $n_{C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2}} = 2(n_{O_2} - 1,5n_{CO_2}) = 0,25\ \text{mol} \Rightarrow n_{C_2H_4} = 0,325 - 0,25 = 0,075\,\text{mol}$

$$C_2H_4 + Br_2 \rightarrow C_2H_4Br_2$$

$$0,075 \rightarrow 0,075$$

$\Rightarrow m_{Br_2} = 160.0,075 = 12\,\text{gam}$

Ví dụ 6: Hỗn hợp M gồm C_2H_2 và hai anken X, Y thuộc cùng dãy đồng đẳng k tiếp. Đốt cháy hoàn toàn một lượng M cần dùng vừa đủ 3,136 lít O_2 (đktc sinh ra 2,24 lít CO_2 (đktc). Mặt khác, cho toàn bộ lượng M trên phản ứng vớ lượng dư dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3, xuất hiện m gam kết tủa.

a) Tính giá trị của m.

b) Trộn 0,05 mol hỗn hợp M với 0,05 mol H_2, rồi nung trong bình kín có chú một ít bột Ni làm xúc tác, sau một thời gian thu được 1,611 gam hỗn hợp Y, c tỉ khối so với H_2 là 15. Tính số mol H_2 đã phản ứng.

Giải

a) $n_{C_2H_2} = 2(1,5n_{CO_2} - n_{O_2}) = 0,02\,\text{mol}$

$$CH{\equiv}CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CAg{\equiv}CAg\downarrow + 4NH_3\uparrow + 2Ag\downarrow + 2H_2O$$

$$0,02 \rightarrow 0,02$$

$\Rightarrow m_{\text{kết tủa}} = 240.0,02 = 4,8$ gam.

b) $n_Y = \dfrac{1,611}{30} = 0,0537\,\text{mol}$

$\Rightarrow n_{H_2}$ phản ứng $= 0,05 + 0,05 - 0,0537 = 0,0463$ mol

Ví dụ 7: Hỗn hợp M gồm ankan X, anken Y và ankin Z (Y, Z có cùng số mol Đốt cháy hoàn toàn 0,3 mol M cần dùng vừa đủ 16,8 lít O_2 (đktc), sinh ra 11, lít CO_2 (đktc).

a) Xác định công thức của X, Y, Z.

b) Tính thể tích dung dịch $KMnO_4$ 0,5M tối thiểu cần dùng để phản ứng hết vớ 0,3 mol M.

Giải

a) Ta có:

$$z - x = 2(1,5n_{CO_2} - n_{O_2}) = 0 \Rightarrow z = x$$

Theo đề ra: y = z và x + y + z = 0,3 $\Rightarrow$ x = y = z = 0,1 mol

Đặt công thức tổng quát của X: C_nH_{2n+2} $(n \geq 1)$; Y: C_mH_{2m} $(m \geq 2)$ và Z: C_qH_{2q-2} $(q \geq 2)$.

$$\Rightarrow \bar{n} = \frac{n_{CO_2}}{n_X} = \frac{n + m + q}{3} = \frac{5}{3} \Rightarrow n + m + q = 5 \Rightarrow n = 1 \text{ và } m = q = 2$$

Vậy công thức của ba hiđrocacbon là

CH_4 (X), C_2H_4 (Y) và C_2H_2 (Z)

b) CH_4 không phản ứng

$$3CH_2{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3CH_2OH\text{-}CH_2OH + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$$

$$0,1 \rightarrow \frac{0,2}{3}$$

$$3CH{\equiv}CH + 8KMnO_4 \rightarrow 3KOOC\text{-}COOK + 8MnO_2 + 2KOH + 2H_2O$$

$$0,1 \rightarrow \frac{0,8}{3}$$

$$\Rightarrow n_{KMnO_4} = \frac{0,2}{3} + \frac{0,8}{3} = \frac{1}{3}\,\text{mol} \Rightarrow V_{dd\,KMnO_4} = \frac{1}{3.0,5} = \frac{2}{3}\ \text{lít}$$

C. BÀI TẬP

1. Cho sơ đồ sau:

$$\text{Butan} \xrightarrow{t^0} A \xrightarrow[t^0]{H_2/Ni} A_1 \xrightarrow{Br_2/as} A_2 \xrightarrow[\text{ete khan}]{Mg} A_3 \xrightarrow{B_3} A_4 \xrightarrow[600^0C]{xt} A_5 \xrightarrow[p]{xt,\ t^0} \text{Cao su isopren}$$

$$\text{Butan} \xrightarrow{t^0} B \xrightarrow[\text{lạnh}]{1500^0C} B_1 \xrightarrow[t^0]{H_2/Ni} B_2 \xrightarrow{Br_2/as} B_3$$

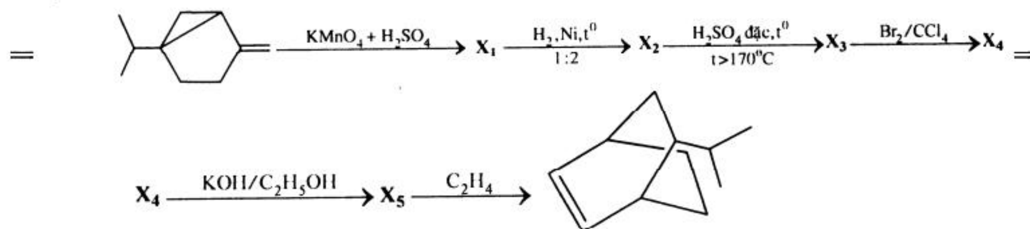
$$B_1 \xrightarrow{C,\ 600^0C} D \xrightarrow[H_2SO_4]{A} D_1 \xrightarrow[1:1]{Br_2/Fe} D_2 \xrightarrow[1:1]{Br_2/as} D_3 \text{ (sản phẩm chính)}$$

$$D_1 \xrightarrow[1:1]{HNO_3/H_2SO_4} D_4 \text{ (sản phẩm chính)}$$

a) Viết các phương trình phản ứng theo sơ đồ chuyển hóa trên.

b) Ở giai đoạn chuyển B_2 thành B_3, trong điều kiện có rất ít Br_2, ngoài B_3 người ta còn thu được một lượng nhỏ B_4 khác. Hãy xác định B_4 và giải thích sự tạo thành B_4.

2. Từ nhựa thông người ta tách được sabinen (sabinene) có công thức phân tử $C_{10}H_{16}$. Sabinen là một trong những hoá chất góp phần tạo nên mùi thơm của hạt tiêu đen và cũng là một thành phần chính trong carốt thuộc loại dầu. Từ chất đầu là sabinen, người ta thực hiện một chuỗi chuyển hoá theo sơ đồ sau:



Hãy xác định công thức cấu tạo của X_1, X_2, X_3, X_4, X_5. Cho biết phản ứng oxi hoá của $KMnO_4$ không tạo ra hợp phần của xiclopropanon và X_1 có 9 nguyên tử cacbon.

3. Khi cho isobutilen vào dung dịch H_2SO_4 60%, đun nóng tới 80°C, thu được hỗn hợp gọi tắt là đi-isobutilen gồm hai chất đồng phân A và B. Hiđro hoá hỗn hợp này được hợp chất C quen gọi là isooctan. C là chất được dùng để đánh giá nhiên liệu lỏng. Viết cơ chế phản ứng để giải thích sự tạo thành A, B và viết phương trình phản ứng tạo thành C từ A, B.

4. Từ axetilen, các chất vô cơ và điều kiện cần thiết, hãy viết phương trình hóa học điều chế:

a) Isopren b) cis-but-2-en

5. Bằng thực nghiệm ở 300°C người ta xác định tỉ lệ phần trăm các sản phẩm monoclo hoá isohexan như sau: 2-clo-2-metylpentan 17% ; 3-clo-2- metylpentan 25%; 2-clo-4-metylpentan 25% ; 1-clo-2-metylpentan 22% ; 1-clo-4-etylpentan 11%.Tìm khả năng phản ứng tương đối của nguyên tử hiđro ở cacbon bậc II (r_{II}) và cacbon bậc III (r_{III}) nếu khả năng phản ứng tương đối của nguyên tử hiđro ở cacbon bậc I (r_I) là 1.

6. Hai hợp chất hữu cơ A và B đều có công thức phân tử C_5H_{10}. Cả hai đều không phản ứng với Cl_2 trong tối và lạnh. A phản ứng với Cl_2 có ánh sáng, nhưng cho một sản phẩm duy nhất là C_5H_9Cl. Còn hợp chất B cũng tác dụng với Cl_2 trong cùng điều kiện nhưng cho 6 đồng phân C_5H_9Cl khác nhau, có thể phân biệt bằng phương pháp vật lý. Hãy xác định cấu trúc của A, B và các sản phẩm monoclo đó.

7. Hoàn thành các phản ứng dưới đây. Xác định sản phẩm chính của mỗi phản ứng và dùng cơ chế giải thích sự hình thành sản phẩm chính đó.

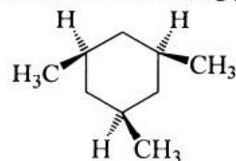
a) $CH_3–CH=CH_2 + HCl \rightarrow$

b) $CH_3–CH_2–CH(OH)–CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4 \text{ đặc}, t>170^\circ C}$

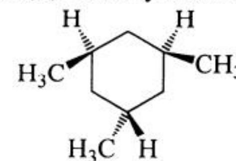
c) $C_6H_5CH_3 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4 \text{ đặc}, t^0}$

8. Dùng sơ đồ xen phủ obitan nguyên tử để mô tả các phân tử $CH_3–CH=C=CH–CH_3$ (phân tử A) và $CH_3–CH=C=C=CH–CH_3$ (phân tử B). Cho biết A, B có đồng phân hình học hay không? Tại sao?

9. So sánh tính bền của đồng phân lập thể 1,3,5-trimetylxiclohexan.



cis-1,3,5-trimetylxiclohexan



trans-1,3,5-trimetylxiclohexan

10. Oximen là hiđrocacbon mạch hở, có trong tinh dầu lá húng quế. Tỉ khối hơi của oximen so với He là 34. Oxi hóa oximen bởi dung dịch $KMnO_4$ trong H_2SO_4 loãng, thu được sản phẩm hữu cơ gồm $CH_3COCH_2CH_2COOH$, $CH_3COCOOH$. Khi oximen cộng hợp với nước (xúc tác axit) thu được hợp chất linalol có trong tinh dầu của hầu hết các loại hoa thơm. Hiđro hoá hoàn toàn linalol thu được 3,7-đimetyloctan-3-ol.

a) Xác định công thức phân tử và viết công thức cấu tạo của oximen và linalol. Biết oximen có cấu hình dạng cis.

b) Viết cơ chế cho phản ứng tạo thành linalol từ oximen.

11. Oxi hóa m gam hợp chất hữu cơ A bằng CuO rồi cho sản phẩm sinh ra gồm CO_2 và hơi H_2O lần lượt đi qua bình 1 đựng $Mg(ClO_4)_2$ và bình 2 đựng 2 lít $Ca(OH)_2$ 0,0225M thì thu được 2 gam kết tủa. Khối lượng bình 1 tăng 1,08 gam và khối lượng CuO giảm 3,2 gam, $M_A < 100$. Oxi hóa mãnh liệt A, thu được hai hợp chất hữu cơ là CH_3COOH và $CH_3COCOOH$.

a) Xác định công thức cấu tạo và gọi tên A.

b) Viết các dạng đồng phân hình học tương ứng của A.

c) Khi cho A tác dụng với Br_2 theo tỉ lệ mol 1 : 1, thì tạo được những sản phẩm nào? Giải thích.

12. Trình bày phương pháp phân biệt mỗi cặp chất dưới đây (mỗi trường hợp chỉ dùng một thuốc thử đơn giản, có viết phản ứng minh họa):

a) *m*-bromtoluen và benzylbromua b) phenylaxetilen và stiren

13. Từ benzen và các chất vô cơ, xúc tác cần thiết khác có đủ, viết các phương trình phản ứng hóa học điều chế:

a) *meta*-clonitrobenzen b) *ortho*-clonitrobenzen

c) Axit *meta*-brombenzoic d) Axit *ortho*-brombenzoic

14. Dùng cơ chế phản ứng giải thích tại sao khi xử lí 2,7-đimetylocta-2,6-đien với axit photphoric thì thu được 1,1-đimetyl-2-isopropenylxiclopentan.

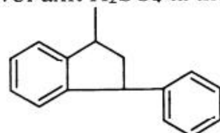
15. Hiđrocacbon X có phân tử khối bằng 128, không làm nhạt màu dung dịch Br_2. X tác dụng với H_2 (xúc tác Ni, t^0) tạo các sản phẩm Y và Z. Oxi hóa mãnh liệt Y tạo sản phẩm là axit *o*-phtalic, *o*-$C_6H_4(COOH)_2$.

a) Xác định cấu tạo và gọi tên X, Y, Z.

b) Viết phản ứng tạo ra sản phẩm chính, khi cho X lần lượt tác dụng với dung dịch HNO_3 đặc (xúc tác H_2SO_4 đặc) và Br_2 (xúc tác bột sắt). Biết ở mỗi phản ứng, tỉ lệ mol các chất tham gia phản ứng là 1:1.

16. Tiến hành phản ứng đime hoá trimetyletilen có H^+ xúc tác thu được hỗn hợp sản phẩm là các đồng phân có công thức phân tử $C_{10}H_{20}$. Cho biết các sản phẩm tạo thành dựa vào cơ chế phản ứng. Khi ozon hoá hỗn hợp thu được sau phản ứng đime hoá trên, ngoài các anđehit và xeton của sản phẩm dự kiến còn thu được một lượng đáng kể butan-2-on, giải thích cơ chế hình thành butan-2-on trong các phản ứng trên.

17. Đun nóng stiren với axit H_2SO_4 ta thu được hợp chất:

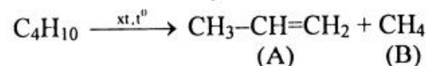


Hãy giải thích quá trình hình thành sản phẩm trên.

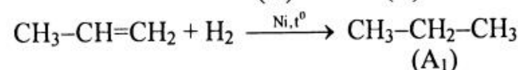
18. Từ isopren hãy viết các phương trình phản ứng điều chế *trans*-2- metylxiclohexanol.

D. HƯỚNG DẪN GIẢI

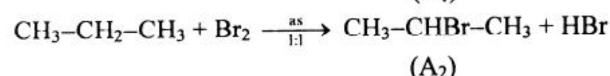
1. a) Hoàn thành sơ đồ chuyển hóa:



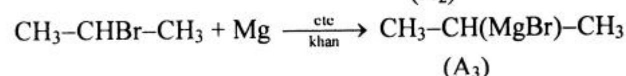
$C_4H_{10} \xrightarrow{xt,t^0} CH_3–CH=CH_2 + CH_4$ (A) (B)



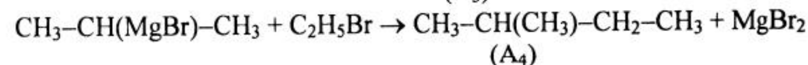
$CH_3–CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3–CH_2–CH_3$ (A_1)



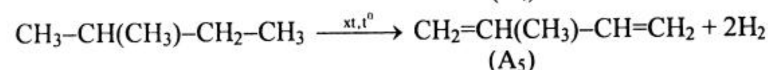
$CH_3–CH_2–CH_3 + Br_2 \xrightarrow[1:1]{as} CH_3–CHBr–CH_3 + HBr$ (A_2)



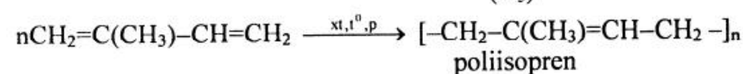
$CH_3–CHBr–CH_3 + Mg \xrightarrow[khan]{ete} CH_3–CH(MgBr)–CH_3$ (A_3)



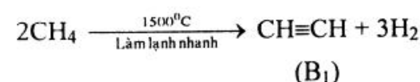
$CH_3–CH(MgBr)–CH_3 + C_2H_5Br \rightarrow CH_3–CH(CH_3)–CH_2–CH_3 + MgBr_2$ (A_4)



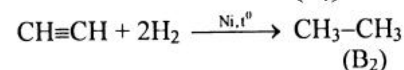
$CH_3–CH(CH_3)–CH_2–CH_3 \xrightarrow{xt,t^0} CH_2=CH(CH_3)–CH=CH_2 + 2H_2$ (A_5)



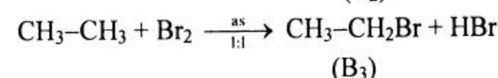
$nCH_2=C(CH_3)–CH=CH_2 \xrightarrow{xt,t^0,p} [–CH_2–C(CH_3)=CH–CH_2–]_n$ poliisopren



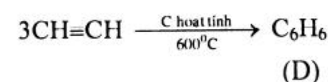
$2CH_4 \xrightarrow[\text{Làm lạnh nhanh}]{1500^0C} CH\equiv CH + 3H_2$ (B_1)



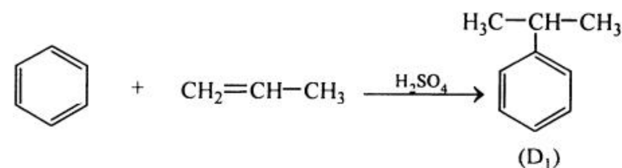
$CH\equiv CH + 2H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3–CH_3$ (B_2)

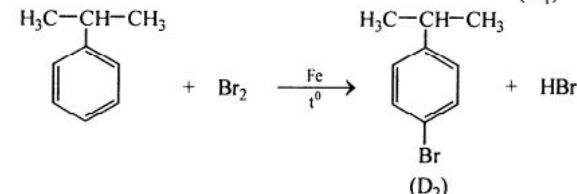


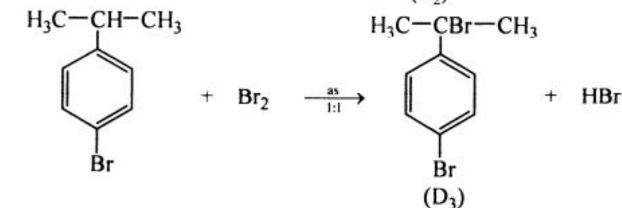
$CH_3–CH_3 + Br_2 \xrightarrow[1:1]{as} CH_3–CH_2Br + HBr$ (B_3)

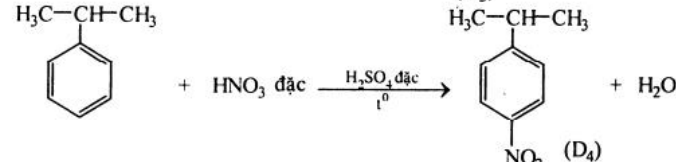


$3CH\equiv CH \xrightarrow[600^0C]{\text{C hoạt tính}} C_6H_6$ (D)

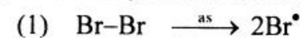




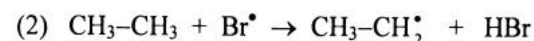




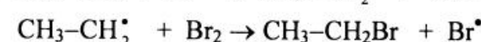
b) B_4 là butan. Tạo thành B_4 là do phản ứng thế gốc tự do S_R của C_2H_6 với Br_2 như sau:



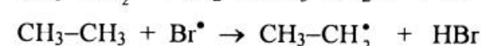
(1) $Br–Br \xrightarrow{as} 2Br^\bullet$



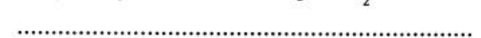
(2) $CH_3–CH_3 + Br^\bullet \rightarrow CH_3–CH_2^\bullet + HBr$



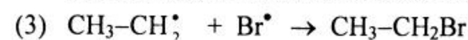
$CH_3–CH_2^\bullet + Br_2 \rightarrow CH_3–CH_2Br + Br^\bullet$



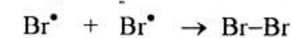
$CH_3–CH_3 + Br^\bullet \rightarrow CH_3–CH_2^\bullet + HBr$



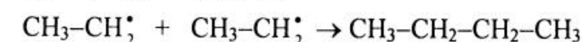
....



(3) $CH_3–CH_2^\bullet + Br^\bullet \rightarrow CH_3–CH_2Br$

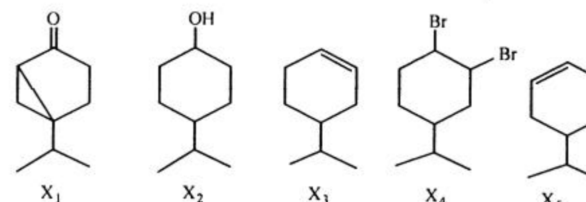


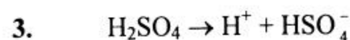
$Br^\bullet + Br^\bullet \rightarrow Br–Br$

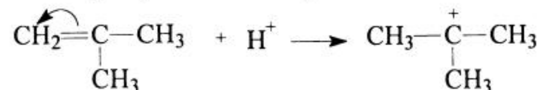


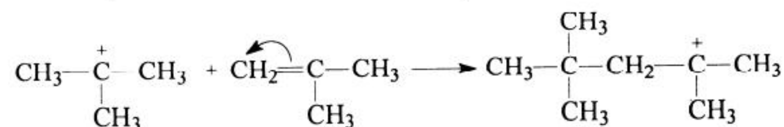
$CH_3–CH_2^\bullet + CH_3–CH_2^\bullet \rightarrow CH_3–CH_2–CH_2–CH_3$

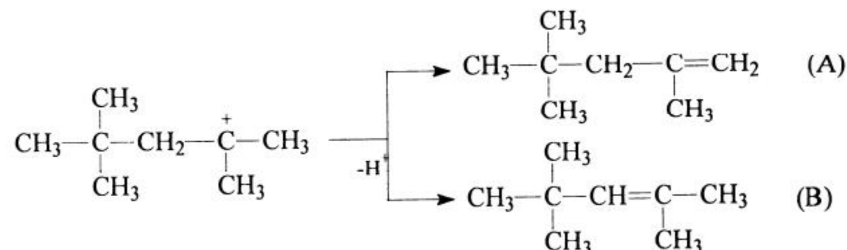
2.

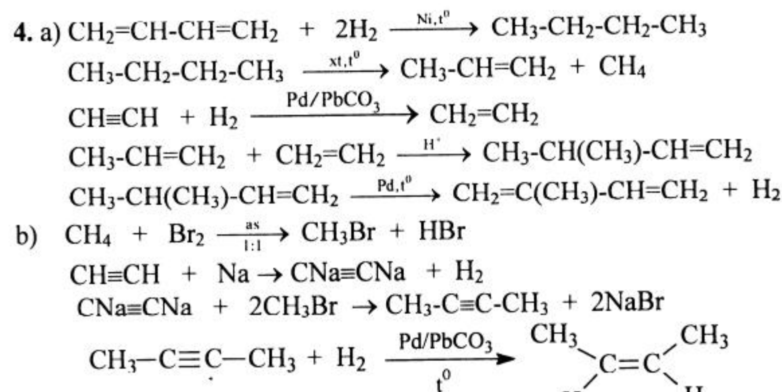


3. 
$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$









4. a) $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$

$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{xt,t^0} CH_3{-}CH{=}CH_2 + CH_4$

$CH{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow{Pd/PbCO_3} CH_2{=}CH_2$

$CH_3{-}CH{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} CH_3{-}CH(CH_3){-}CH{=}CH_2$

$CH_3{-}CH(CH_3){-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{Pd,t^0} CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2 + H_2$

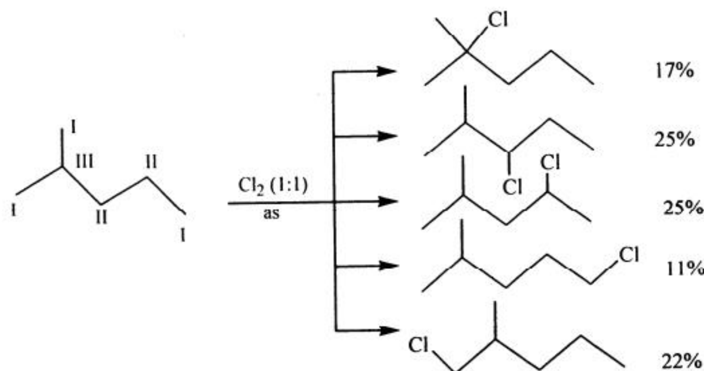
b) $CH_4 + Br_2 \xrightarrow[1:1]{as} CH_3Br + HBr$

$CH{\equiv}CH + Na \rightarrow CNa{\equiv}CNa + H_2$

$CNa{\equiv}CNa + 2CH_3Br \rightarrow CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + 2NaBr$

$CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + H_2 \xrightarrow[t^0]{Pd/PbCO_3}$ (CH3)HC=CH(CH3)

cis-but-2-en



5.
Theo giả thiết : $n_I = 9$; $n_{II} = 4$; $n_{III} = 1$ và $r_I = 1$. Ta có :

$$a_2\% = \frac{4.r_{II}.100}{9.1 + 4r_{II} + r_{III}} = 2.25 \quad (1)$$

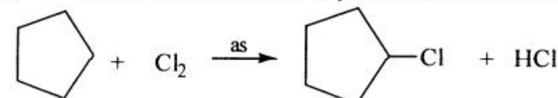
$$a_3\% = \frac{1.r_{III}.100}{9.1 + 4r_{II} + r_{III}} = 17 \quad (2)$$

Từ (1) và (2) :

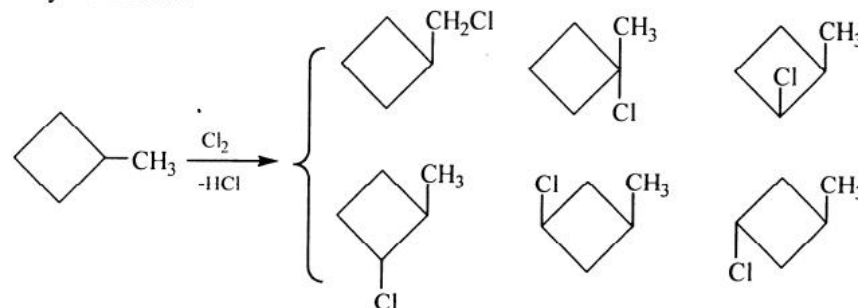
$$r_{II} = 3,41 \text{ và } r_{III} = 4,63$$

6. A và B có công thức C_5H_{10} nên chúng có thể là anken hoặc xicloankan. Theo đều bài, các chất này không tác dụng với Cl_2 tối và lạnh nên A và B là các xicloankan.

A tác dụng với Cl_2 cho một monoclo duy nhất nên A là xiclopentan.

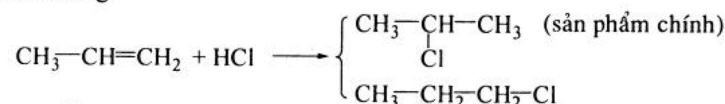


B tác dụng với Cl_2 (ánh sáng) tao ra 6 dẫn xuất monoclo, nên B phải là metylxiclobutan.

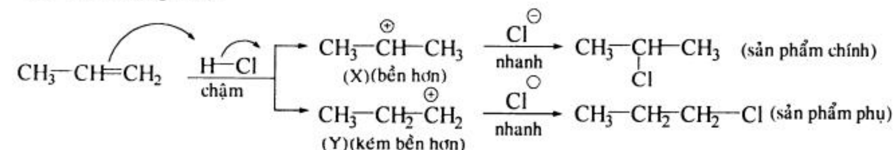


7. Phản ứng và cơ chế phản ứng:

a) Phản ứng:

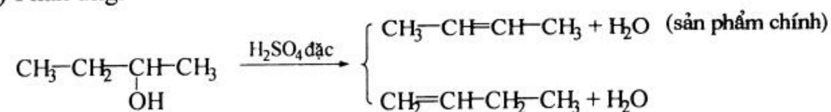


Cơ chế (cộng A_E):

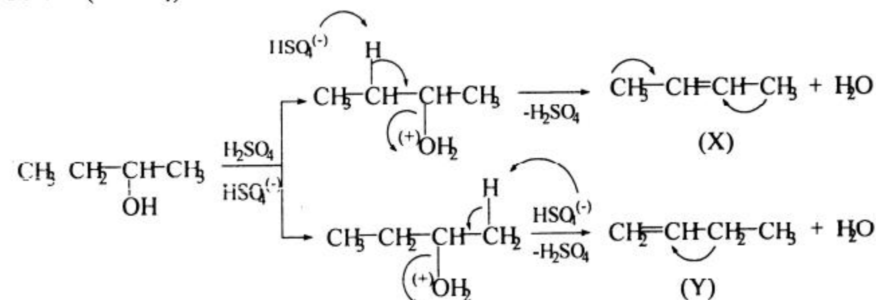


Cation X bền hơn cation Y là do hai nhóm CH_3 gây hiệu ứng +I mạnh hơn nhóm C_2H_5- nên điện tích dương ở cation X được giải tỏa nhiều hơn.

b) Phản ứng:



Cơ chế (tách E_1):

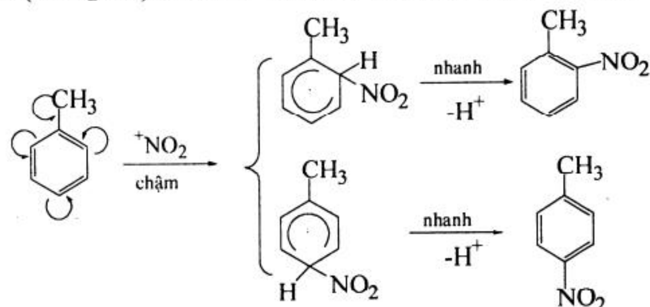


Sản phẩm chính được hình thành theo hướng tạo sản phẩm bền hơn. Ở đây, (X) bền hơn (Y) do có số nguyên tử H^{α} tham gia liên hợp, làm bền hóa liên kết π nhiều hơn.

c) Phản ứng:

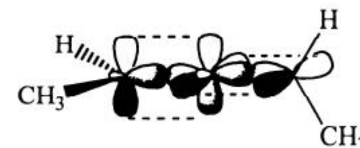


Cơ chế (thế S_E2Ar): $HONO_2 + H_2SO_4 \rightarrow HSO_4^- + H_2O + {}^+NO_2$



Phản ứng định hướng thế các vào vị trí ortho-, para-, do mật độ electron ở vị tr này trong phân tử toluen giàu hơn trí meta-.

8. Mô hình phân tử:

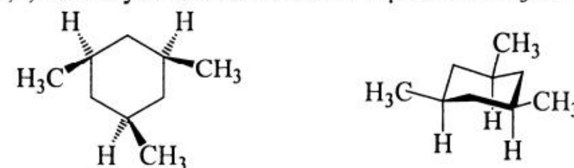


Trong trường hợp này, các nhóm thế không đồng phẳng, nên phân tử không xuất hiện hiện tượng đồng phân hình học.

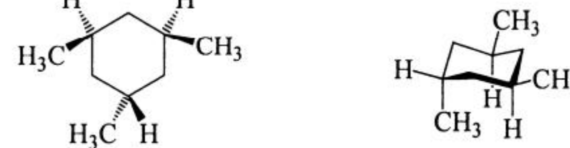


Trong trường hợp này, các nhóm thế đồng phẳng, nên phân tử xuất hiện hiện tượng đồng phân hình học.

9. Tất cả nhóm CH_3 là equatorial trong *cis*-1,3,5-trimetylxiclohexan nên nó bền hơn *trans*-1,3,5-trimetylxiclohexan có chứa một nhóm CH_3 là axial.



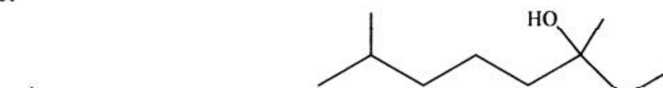
cis-1,3,5-trimetylxiclohexan



trans-1,3,5-trimetylxiclohexan

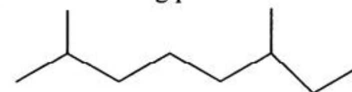
10.

a)



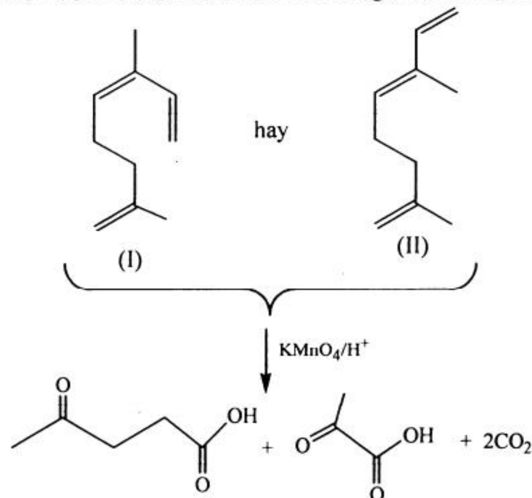
3,7-đimetyloctan-3-ol

Phản ứng hiđro hoá và phản ứng cộng hợp nước không làm thay đổi số nguyên tử C nên X, Y có 10C trong phân tử và đều có khung cacbon như sau:

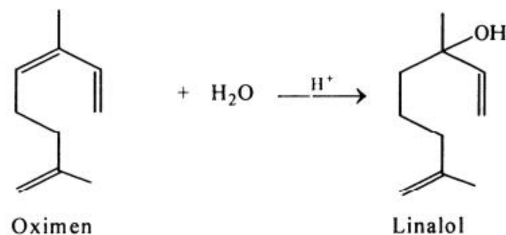


Đặt X: $C_{10}H_y \Rightarrow M_X = 12.10 + y = 136 \Rightarrow y = 16$ ($C_{10}H_{16}$) ($\Delta = 3$)

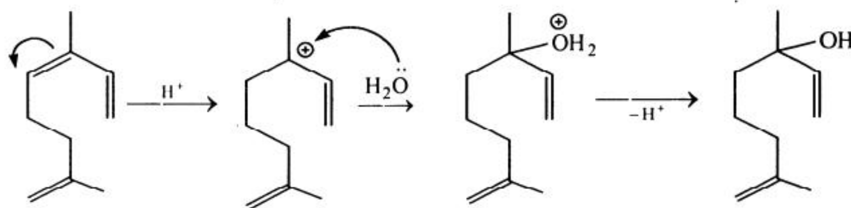
Khi oxi hoá X bởi dung dịch $KMnO_4$ trong H_2SO_4 loãng, thu được sản phẩm hữu cơ gồm: $CH_3COCOOH$; $CH_3COCH_2CH_2COOH$ nên công thức cấu tạo của X là:



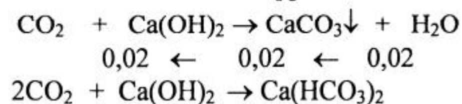
Loại (II) vì có cấu hình dạng trans.
Công thức cấu tạo của linalol.



b) Cơ chế (xúc tác axit):



11. a) Bình 1 hấp thụ $H_2O \Rightarrow n_{H_2O} = \dfrac{1,08}{18} = 0,06\,mol \Rightarrow m_H = 2.0,06 = 0,12$ gam



$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$

0,02 ← 0,02 ← 0,02

$2CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$

Với $n_{Ca(OH)_2} = 0,045$ mol $> n_{CaCO_3} \Rightarrow n_{CO_2} = 0,02$ mol hoặc 0,07 mol.

n_O phản ứng $= \dfrac{3,2}{16} = 0,2$ mol

• Nếu $n_{CO_2} = 0,02\,mol$

$\Rightarrow n_{O(A)} = 2n_{CO_2} + n_{H_2O} - n_{O(CuO)} = 2.0,02 + 0,06 - 0,2 < 0$ (loại)

• Vậy $n_{CO_2} = 0,07\,mol$

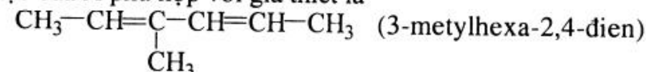
$\Rightarrow n_{O(A)} = 2n_{CO_2} + n_{H_2O} - n_{O(CuO)} = 2.0,07 + 0,06 - 0,2 = 0 \Rightarrow$ A là hiđrocacbon.

Đặt công thức tổng quát của A là C_xH_y

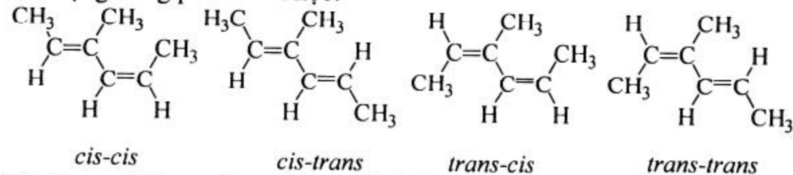
$x : y = n_{CO_2} : 2n_{H_2O} = 7 : 12 \Rightarrow$ Công thức đơn giản của A là C_7H_{12}.

Vì $M_A < 100$, nên công thức phân tử của A chính là C_7H_{12} ($\Delta = 2$)

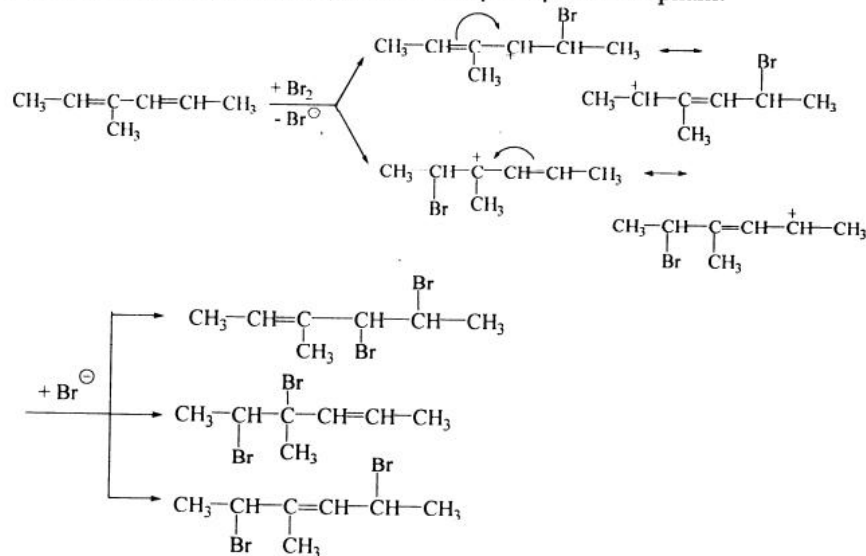
Cấu tạo của A phù hợp với giả thiết là



b) Các dạng đồng phân hình học:

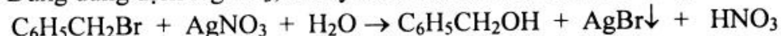


c) Tác dụng với brom theo tỉ lệ mol 1:1 thì tạo được các sản phẩm:



12. Phân biệt các chất:

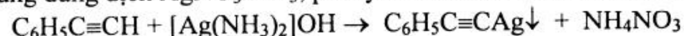
a) Dùng dung dịch $AgNO_3$, benzyl bromua cho kết tủa màu vàng.



$C_6H_5CH_2Br + AgNO_3 + H_2O \rightarrow C_6H_5CH_2OH + AgBr\downarrow + HNO_3$

Chất còn lại là benzylbromua không hiện tượng gì.

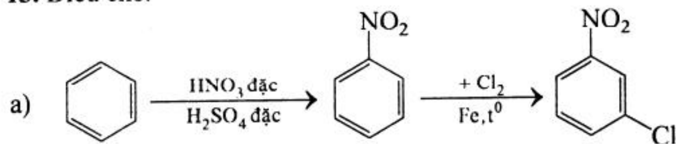
b) Dùng dung dịch $AgNO_3/NH_3$, phenylaxetilen cho kết tủa màu vàng nhạt.

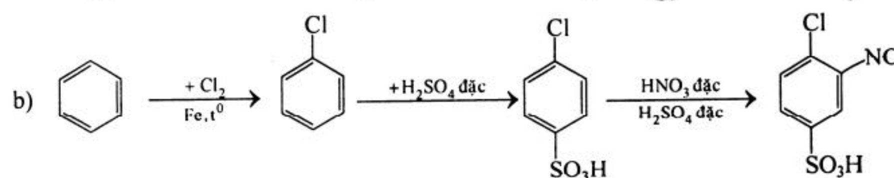


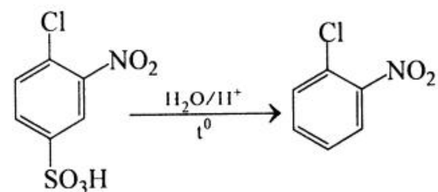
$C_6H_5C{\equiv}CH + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow C_6H_5C{\equiv}CAg\downarrow + NH_4NO_3$

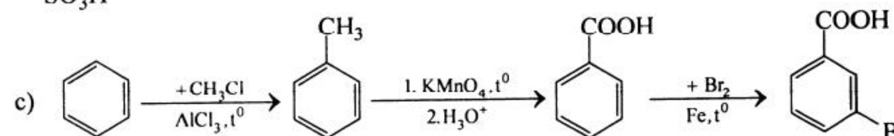
Chất không hiện tượng gì là stiren.

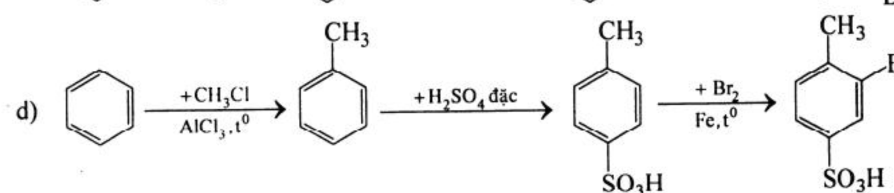
13. Điều chế:

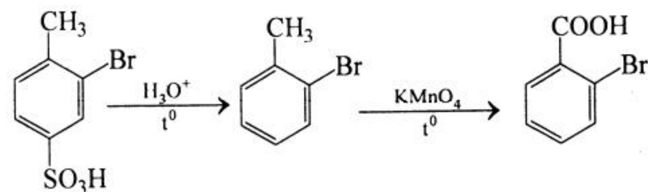
a) 

b) 

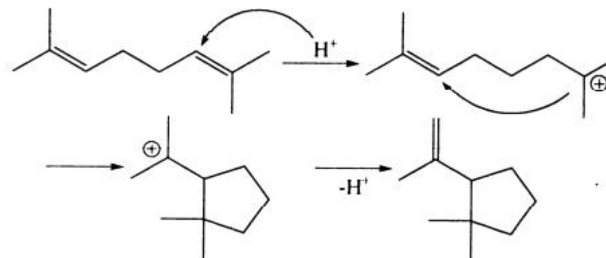


c) 

d) 

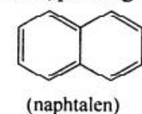


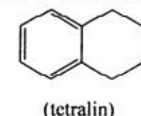
14. Cơ chế:

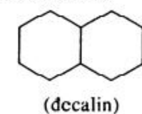


15. a) X (C_xH_y), có $12x + y = 128$ ($y \leq 2x + 2$) có hai nghiệm thích hợp là $C_{10}H_8$ và C_9H_{20}. Tuy nhiên, vì X tác dụng được với hiđro, nên công thức đúng là $C_{10}H_8$ ($\Delta = 7$).

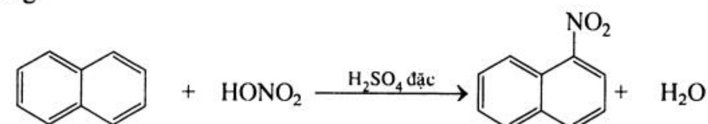
Vì X không làm nhạt màu nước brom nên cấu tạo thích hợp của X là naphtalen và phù hợp với giả thiết thì Y là tetralin và Z là decalin:

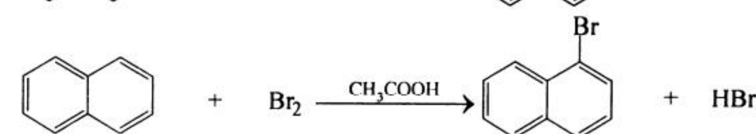

(naphtalen)


(tetralin)

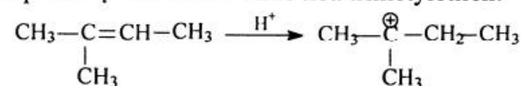

(decalin)

b) Phản ứng:

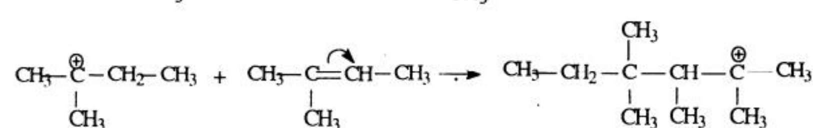




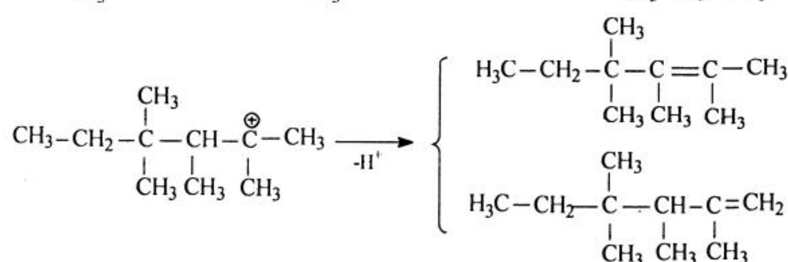
16. • Sản phẩm tạo thành khi đime hóa trimetyletilen:



$CH_3-C(CH_3)=CH-CH_3 \xrightarrow{H^+} CH_3-\overset{\oplus}{C}(CH_3)-CH_2-CH_3$

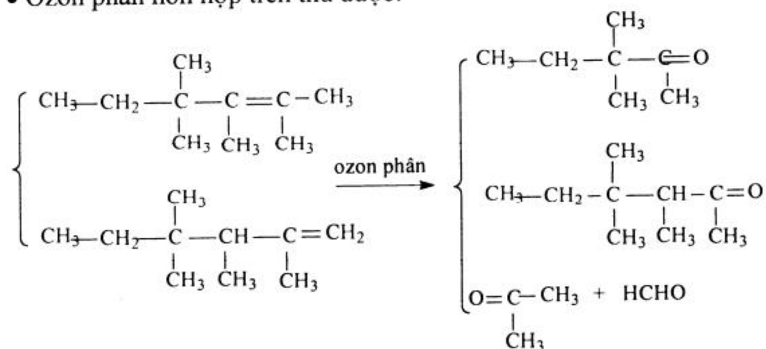


$CH_3-\overset{\oplus}{C}(CH_3)-CH_2-CH_3 + CH_3-C(CH_3)=CH-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-CH(CH_3)-\overset{\oplus}{C}(CH_3)-CH_3$

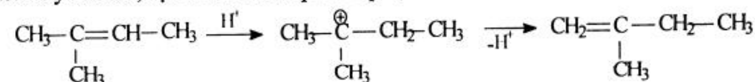


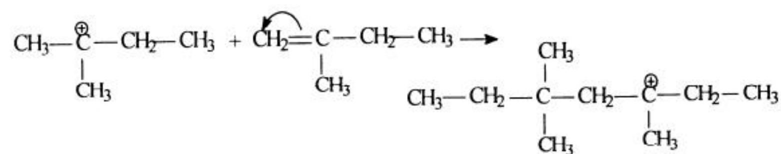
$CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-CH(CH_3)-\overset{\oplus}{C}(CH_3)-CH_3 \xrightarrow{-H^+} \begin{cases} H_3C-CH_2-C(CH_3)_2-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_3 \\ H_3C-CH_2-C(CH_3)_2-CH(CH_3)-C(CH_3)=CH_2 \end{cases}$

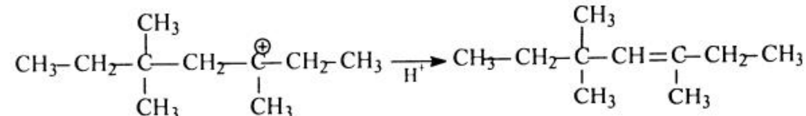
• Ozon phân hỗn hợp trên thu được:



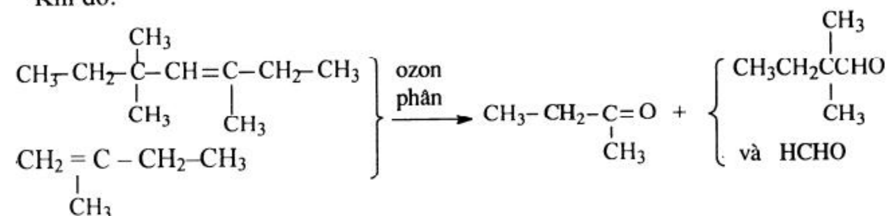
• Sự tạo thành một lượng đáng kể butan-2-on là do có sự đồng phân hó trimetyletilen, tạo thành sản phẩm phụ:



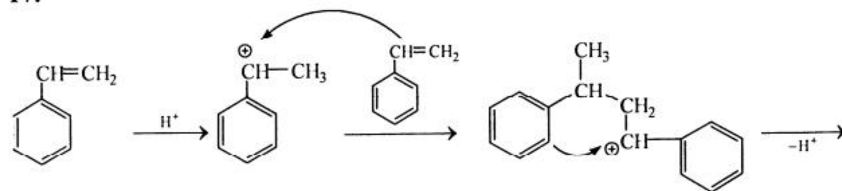




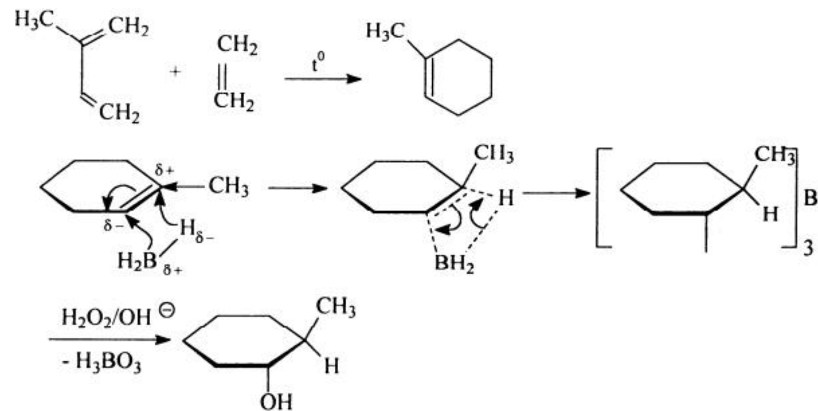
Khi đó:



17.



18.



Chuyên đề 9. DẪN XUẤT HALOGEN - ANCOL - PHENOL

A. LÍ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

1. Khái niệm, phân loại, đồng phân và danh pháp

a) Khái niệm

Khi thay thế một hay nhiều nguyên tử hiđro trong phân tử hiđrocacbon bằng một hay nhiều nguyên tử halogen ta được dẫn xuất halogen của hiđrocacbon, thường gọi tắt là dẫn xuất halogen.

b) Phân loại

• Dẫn xuất halogen gồm có dẫn xuất flo, dẫn xuất clo, dẫn xuất brom, dẫn xuất iot và dẫn xuất chứa đồng thời một vài halogen khác.

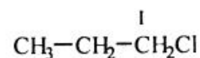
• Dựa theo cấu tạo của gốc hiđrocacbon, người ta phân thành ba loại:

Dẫn xuất halogen no: $CH_3–CH_2Cl$, $CH_2Cl–CH_2Cl$, $CH_3–CHCl–CH_2Br$, ...

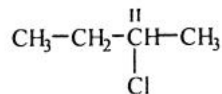
Dẫn xuất halogen không no: $CH_2=CH–CH_2Cl$, $CH_2=CHr$, $CHF_2=CHF_2$, ...

Dẫm xuất thơm: C_6H_5Cl, $C_6H_5CH_2Br$, $CH_3C_6H_4CH_2I$, ...

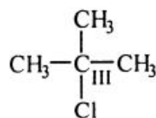
• Bậc của dẫn xuất halogen bằng bậc của nguyên tử cacbon liên kết với nguyên tử halogen. Ví dụ:



(Dẫn xuất halogen bậc I)



(Dẫn xuất halogen bậc II)



(Dẫn xuất halogen bậc III)

• Dựa vào khả năng tham gia phản ứng thế halogen (X) bằng nhóm OH người ta phân làm 3 loại:

(1) Dẫn xuất ankyl halogen: CH_3Cl, C_2H_5Cl, CH_2Cl_2, ...

(2) Dẫn xuất anlyl halogen hoặc benzyl halogen: CH_2=$CHCH_2Cl$, $C_6H_5CH_2Cl$, CH_3CH=$CHCH_2Cl$, ...

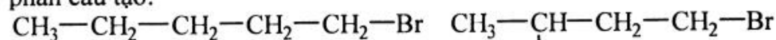
(3) Dẫn xuất vinyl halogen hoặc phenyl halogen: CH_2=CHCl, C_6H_5Cl, CH_3CH=CHCl, ...

c) Đồng phân

Dẫn xuất halogen có hai loại đồng phân là đồng phân cấu tạo và đồng phân cấu hình (đồng phân hình học và đồng phân quang học).

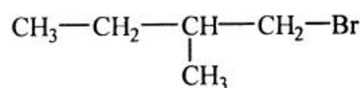
α) Đồng phân cấu tạo

Dẫn xuất halogen có đồng phân mạch cacbon như ở hiđrocacbon, đồng thời có đồng phân vị trí nhóm chức. Ví dụ: Ứng với công thức $C_5H_{13}Br$ có các đồng phân cấu tạo:

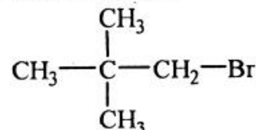


1-brompentan

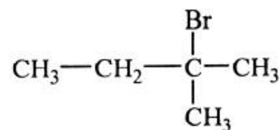
1-brom-3-metylbutan



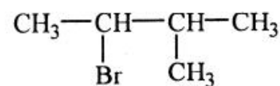
1-brom-2-metylbutan



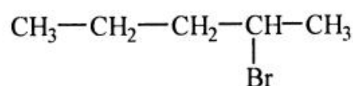
1-brom-2,2-đimetylpropan



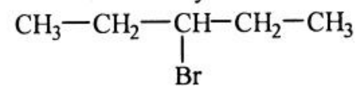
2-brom-2-metylbutan



2-brom-3-metylbutan



2-brompentan

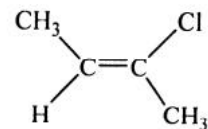


3-brompentan

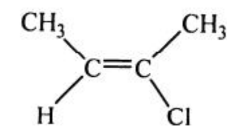
β) Đồng phân hình học và đồng phân quang học

• *Đồng phân hình học*

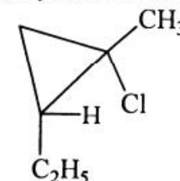
Ví dụ:



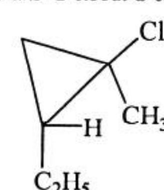
(Z) hay *cis* -2-clobut-2-en



(E) hay *trans* -2-clobut-2-en



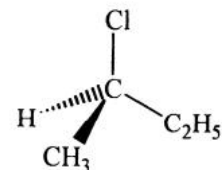
cis -1-clo-2-etyl-1-metylxiclopropan



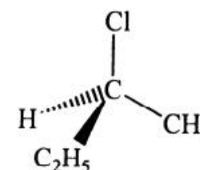
trans -1-clo-2-etyl-1-metylxiclopropan

• *Đồng phân quang học*

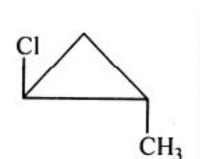
Ví dụ:

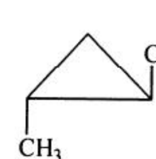


(R) - 2-clobutan

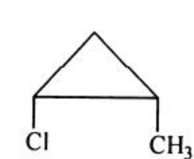


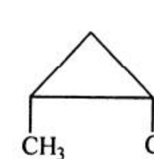
(S) - 2-clobutan





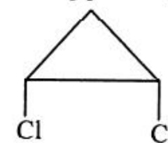
Đồng phân E cho một cặp đối quang (DL)



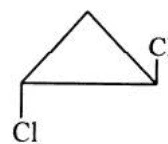


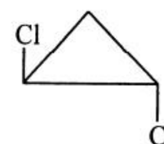
Đồng phân Z cho một cặp đối quang (DL)

Đối với xiclopropan có 2 nhóm thế đồng nhất ở vị trí 1,2 thì đồng phân *cis* (Z) không hoạt động quang. Nó là đồng phân loại meso. Ví dụ:



Còn đồng phân *trans* (E) lại cho một cặp đối quang:

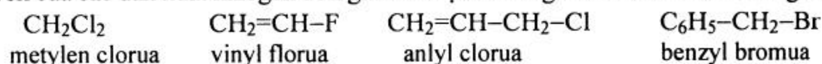




d) Danh pháp

α) Danh pháp gốc - chức

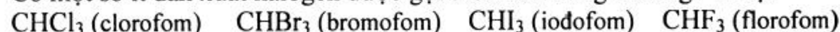
Tên của các dẫn xuất halogen đơn giản cấu tạo từ tên gốc hiđrocacbon + halogenua:



CH_2Cl_2	$CH_2=CH-F$	$CH_2=CH-CH_2-Cl$	$C_6H_5-CH_2-Br$
metylen clorua	vinyl florua	anlyl clorua	benzyl bromua

β) Tên thông thường

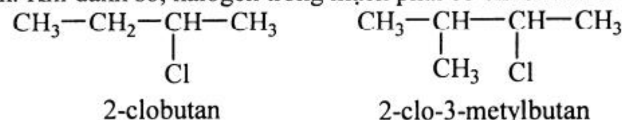
Có một số ít dẫn xuất halogen được gọi theo tên thông thường. Ví dụ:



$CHCl_3$ (clorofom) $CHBr_3$ (bromofom) CHI_3 (iođofom) CHF_3 (florofom)

γ) Tên thay thế

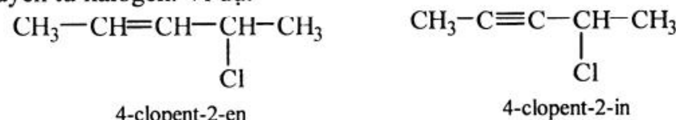
Trong trường hợp chung, dẫn xuất halogen được gọi theo tên thay thế, tức l: coi các nguyên tử halogen là những nhóm thế đính vào mạch chính củ: hiđrocacbon. Khi đánh số, halogen trong mạch phải có chỉ số nhỏ nhất. Ví dụ:



$CH_3-CH_2-CH(Cl)-CH_3$ — 2-clobutan

$CH_3-CH(CH_3)-CH(Cl)-CH_3$ — 2-clo-3-metylbutan

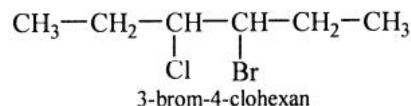
Trong ankenyl halogenua hay ankinyl halogenua, phải ưu tiên liên kết bội rồ mới đến nguyên tử halogen. Ví dụ:



$CH_3-CH=CH-CH(Cl)-CH_3$ — 4-clopent-2-en

$CH_3-C\equiv C-CH(Cl)-CH_3$ — 4-clopent-2-in

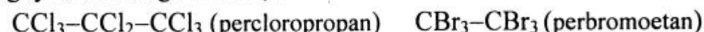
Trong dẫn xuất halogen, có nhiều loại halogen khác nhau thì sắp xếp theo vầ chữ cái. Ví dụ:



$CH_3-CH_2-CH(Cl)-CH(Br)-CH_2-CH_3$

3-brom-4-clohexan

Khi tất cả các nguyên tử hiđro trong phân tử hiđrocacbon được thay thế hế bằng các nguyên tử halogen thì thêm tiếp đầu ngữ perhalogeno (perfloro percloro, perbromo, ...) vào tên của hiđrua nền mà không cần đến số chỉ vị tr của nguyên tử halogen. Ví dụ:



$CCl_3-CCl_2-CCl_3$ (percloropropan) CBr_3-CBr_3 (perbromoetan)

2. Tính chất vật lí

a) Trạng thái

• Ở điều kiện thường, các dẫn xuất halogen có phân tử khối nhỏ như CH_3F, CH_3Cl, CH_3Br là những chất khí. Các dẫn xuất halogen có phân tử khối lớn hơ thường ở thể lỏng, nặng hơn nước. Ví dụ: CH_3I, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, $C_2H_4Cl_2$,.. Những dẫn xuất polihalogen có phân tử khối lớn hơn nữa ở thể rắn. Ví dụ CHI_3, $C_6H_6Cl_6$,...

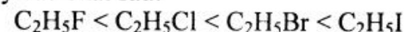
• Các dẫn xuất halogen hầu như không tan trong nước, tan tốt trong dung mô không phân cực như hiđrocacbon, ete,...

• Nhiều dẫn xuất halogen có hoạt tính sinh học cao, chẳng hạn như $CHCl_3$ có tác dụng gây mê, $C_6H_6Cl_6$ có tác dụng diệt sâu bọ,...

b) Nhiệt độ sôi

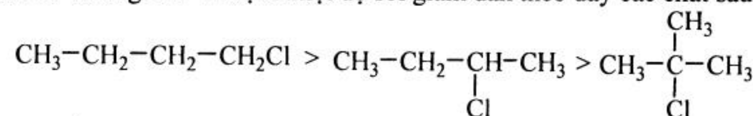
• So với hiđrocacbon có cùng bộ khung cacbon, các dẫn xuất halogen có phân tử khối lớn hơn và độ phân cực cũng lớn hơn, nên các dẫn xuất halogen có nhiệt độ sôi cao hơn hiđrocacbon tương ứng. Ví dụ: Nhiệt độ sôi của pentan là 36^0C nhưng nhiệt độ sôi của brompentan là $129,7^0C$.

• Ở các dẫn xuất halogen có cùng khung cacbon thì điểm sôi và khối lượng riêng (D) tăng dần từ dẫn xuất flo đến dẫn xuất iot. Ví dụ: Nhiệt đội sôi tăng dần theo dãy các chất sau:



$$C_2H_5F < C_2H_5Cl < C_2H_5Br < C_2H_5I$$

• Các dẫn xuất halogen có cùng số nguyên tử cacbon và chứa cùng một loại halogen thì điểm sôi giảm dần từ dẫn xuất bậc I đến dẫn xuất bậc III do lực hút Van de Wall giảm. Ví dụ: Nhiệt độ sôi giảm dần theo dãy các chất sau:



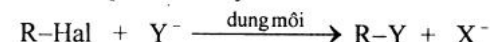
$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2Cl > CH_3-CH_2-CH(Cl)-CH_3 > CH_3-C(CH_3)(Cl)-CH_3$$

3. Tính chất hóa học

3.1. Phản ứng thế

a) Khái quát

Phản ứng thế nguyên tử halogen (Cl, Br, I) trong các dẫn xuất halogen (RCl, RBr, RI) với tác nhân nucleophin Y^- xảy ra theo sơ đồ sau:



$$R-Hal + Y^- \xrightarrow{\text{dung môi}} R-Y + X^-$$

Tác nhân nuclophin Y^- có thể là: H_2O, C_2H_5OH, NH_3, RNH_2, $RNHR'$, OH^-, $C_2H_5O^-$, CN^-, $RCOO^-$, SH^-, RS^-, NO_2^-, N_3^-, NH_2^-, I^-, SCN^-,...

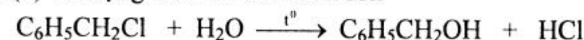
Sau đây là một vài thí dụ về phản ứng thế của dẫn xuất halogen:

α) Phản ứng thủy phân

• *Tác dụng với nước nóng*

Các dẫn xuất (1), (3) không tác dụng với nước ở mọi nhiệt độ.

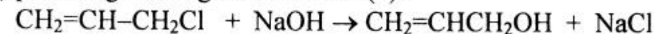
Dẫn xuất (2) tác dụng với nước khi đun sôi.



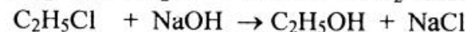
$$C_6H_5CH_2Cl + H_2O \xrightarrow{t^0} C_6H_5CH_2OH + HCl$$

• *Tác dụng với dung dịch kiềm*

Các dẫn xuất (1), (2) tác dụng được với dung dịch kiềm loãng, nóng. Trong đó dẫn xuất (2) phản ứng dễ dàng hơn dẫn xuất (1).



$$CH_2=CH-CH_2Cl + NaOH \rightarrow CH_2=CHCH_2OH + NaCl$$



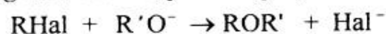
$$C_2H_5Cl + NaOH \rightarrow C_2H_5OH + NaCl$$

Dẫn xuất (3) không phản ứng với dung dịch kiềm loãng ngay cả khi đun nóng. Tuy nhiên ở nhiệt độ và áp suất cao thì dẫn xuất phenyl halogen có khả năng tham gia phản ứng với kiềm đặc.



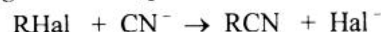
$$C_6H_5Cl + 2NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + NaCl + H_2O$$

β) Phản ứng điều chế ete, phản ứng Uyliêmxơn (Williamson)

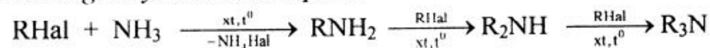


γ) Phản ứng điều chế este: $R'Br + RCOOAg \rightarrow RCOOR' + AgBr$

δ) Phản ứng điều chế hợp chất nitrin



ε) Phản ứng ankyl hóa theo Hôpman

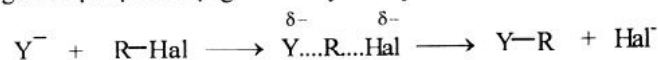


b) Cơ chế phản ứng thế

Phản ứng thế các nguyên tử halogen trong dẫn xuất halogen có thể xảy ra thec cơ chế thế nucleophin đơn phân tử (S_N1) hay lưỡng phân tử (S_N2), phụ thuộc vàc cấu tạo của gốc hiđrocacbon, tác nhân nucleophin, dung môi và các yếu tố khác.

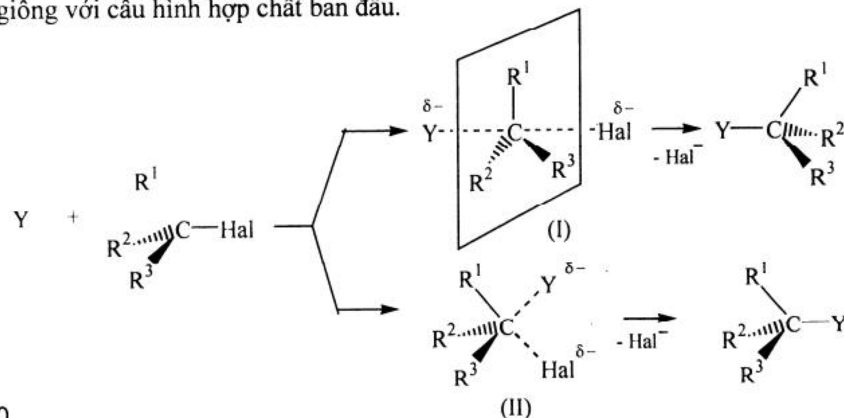
α) Phản ứng thế nucleophin lưỡng phân tử, S_N2

Đặc điểm cơ bản của phản ứng S_N2 là hình thành phức hoạt động hay trạng thá chuyển tiếp trong quá trình phản ứng, chứ không tạo ra sản phẩm trung gian Khi tác nhân nucleophin đến gần chất phản ứng, liên kết mới giữa cacbon vớ nhóm Y được hình thành đồng thời với sự yếu đi và đứt ra của liên kết cí C–Hal. Như vậy, cả hai thành phần của hỗn hợp phản ứng (tác nhân Y^- vả chất phản ứng RHal) đều tham gia vào giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng tức là giai đoạn tạo ra trạng thái chuyển tiếp:



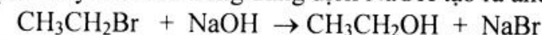
Tốc độ phản ứng: $v = k[RHal][Y^-]$

Xét về phương diện không gian trong phản ứng S_N2 ta thấy sự tấn công của tá nhân Y^- vào nguyên tử cacbon trong phân tử $R^1R^2R^3C$–Hal có thể xảy ra thec hai khả năng. Một là tấn công từ phía đối diện với nhóm Hal, hình thành trạng thái chuyển tiếp I và cuối cùng tạo ra sản phẩm Y–$CR^1R^2R^3$ với cấu hình khá với cấu hình hợp chất ban đầu. Hai là, tấn công từ phía có nhóm Hal, sinh r trạng thái chuyển tiếp II và sản phẩm của phản ứng $R^1R^2R^3C$–Y có cấu hình giống với cấu hình hợp chất ban đầu.

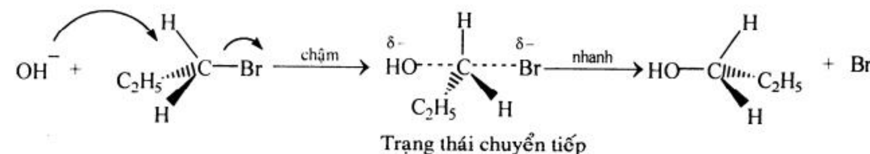


Ở cấu tạo I các liên kết C-R nằm trên một mặt phẳng hay gần như vậy, các nhóm Y và Hal có bản chất giống nhau được phân bố xa nhau và ở trên một đường thẳng xuyên qua nguyên tử cacbon trung tâm; trong khi đó ở cấu tạo II Y và Hal được phân bố gần nhau. Do đó cấu tạo I nghèo năng lượng hay ổn định hơn cấu tạo II và phản ứng xảy ra theo hướng tạo ra trạng thái chuyển tiếp I với sự hình thành sản phẩm có sự quay đảo cấu hình đối với chất ban đầu.

Ví dụ: Thủy phân etylbromua trong dung dịch NaOH tạo ra ancol etylic.

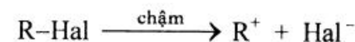


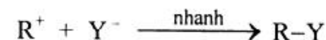
Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N2 như sau:



β) Phản ứng thế nucleophin đơn phân tử, S_N1

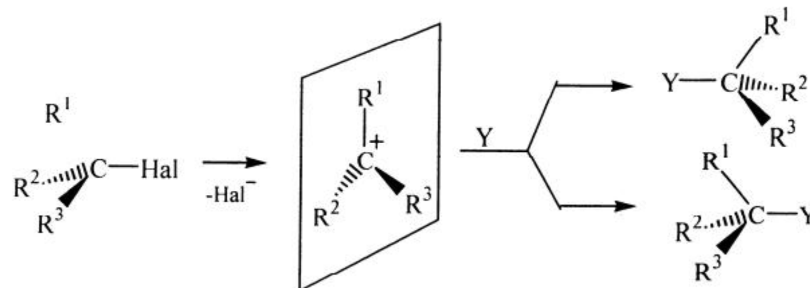
Khác với phản ứng S_N2 chỉ có một giai đoạn, phản ứng S_N1 xảy ra làm hai giai đoạn, và sự phân cắt liên kết cũ C–Hal không đồng thời với sự hình thành liên kết mới C–Y. Ở giai đoạn đầu nhóm Hal bị tách ra dưới dạng anion Hal^- tạo thành cacbocation, caction này được solvat hóa ít nhiều. Thường thường cacbocation rất kém bền, nên nó phản ứng ngay với bất kỳ tác nhân nucleophin nào xung quanh nó. Như vậy, giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng là giai đoạn ion hóa.



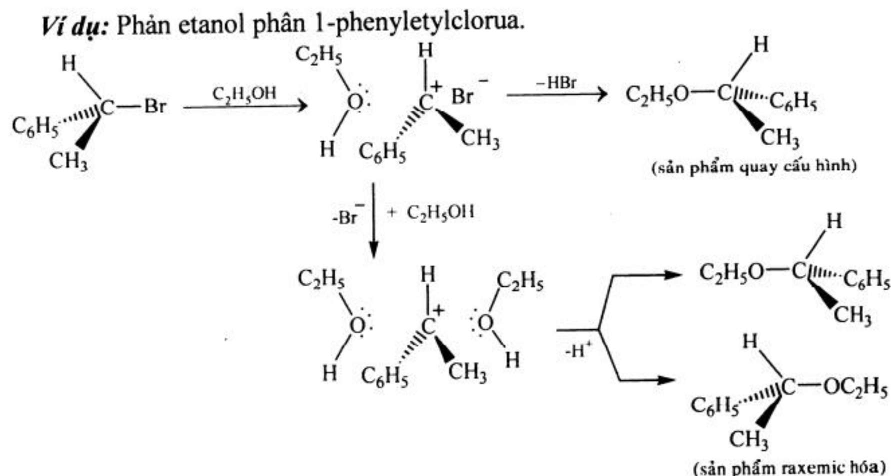


Tốc độ phản ứng: $v = k[RHal]$

Về phương diện hóa lập thể, sự tấn công của tác nhân nucleophin Y^- vào cacbocation có thể xảy từ phía này hoặc phía kia của ion với xác suất như nhau, vì cacbocation sinh ra trong giai đoạn chậm của phản ứng có cấu trúc phẳng. Như vậy sẽ có ~ 50% số phân tử sinh ra có cấu hình tương tự chất đầu, còn ~ 50% số phân tử có cấu hình ngược chất ban đầu. Có nghĩa là xuất phát từ hợp chất quang hoạt sẽ tạo ra một biến thể raxemic:



Ví dụ: Phản etanol phân 1-phenyletylclorua.

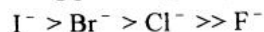


c) Những yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng thế nucleophin

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng thế nucleophin, như cấu tạo của gốc hiđrocacbon trong dẫn xuất halogen, bản chất của nguyên tử halogen, bản chấ và nồng độ tác nhân nucleophin, dung môi và các yếu tố khác.

- Cấu tạo của gốc hiđrocacbon có ảnh hưởng quan trọng đến cơ chế phản ứng thế nucleophin.
  - Ankyl bậc I: Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N2
  - Ankyl bậc II: Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N1 và S_N2.
  - Ankyl bậc III: Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N1
  - Anlyl và aryl metyl: Thuận lợi cho cả hai cơ chế S_N1 và S_N2
  - Vinyl, phenyl: Khó khăn cho cả cơ chế S_N1 và S_N2
  - Các gốc xicloankyl có vòng 3 và 4 cạnh vì có sức căng góc lớn nên khó khăn cho cả hai cơ chế S_N1 và S_N2.
- *Ảnh hưởng của bản chất nguyên tử halogen*

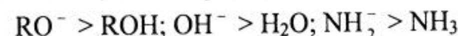
  Khả năng phản ứng S_N giảm dần theo dãy:



$I^- > Br^- > Cl^- >> F^-$

- *Ảnh hưởng của tác nhân nucleophin Y^-*

  Tốc độ phản ứng S_N2 tăng theo nồng độ và lực nucleophin của Y^- vì v = k[RHal][Y^-]. Lực nucleophin của Y^- phụ thuộc vào của trúc của Y^- theo quy luật sau:
  - Anion có lực nucleophin cao hơn phân tử trung hòa tương ứng:

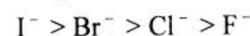


$RO^- > ROH$; $OH^- > H_2O$; $NH_2^- > NH_3$

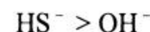
  - Lực nucleophin tăng khi độ âm điện giảm:



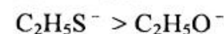
$NH_2^- > RO^- > HO^- > R_2NH > ArO^- > NH_3 > F^- > H_2O$



$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$



$HS^- > OH^-$



$C_2H_5S^- > C_2H_5O^-$

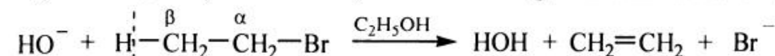
Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N1 thì hầu như không phụ thuộc vào nồng độ và bản chất của Y^- vì R = k[RHal].

- *Ảnh hưởng của dung môi*

  Ảnh hưởng của dung môi đến phản ứng thế nucleophin rất phức tạp. Có thể khái quát hóa như sau.
  - Không có dung môi thì phản ứng thế nucleophin không xảy ra.
  - Khi chuyển từ dung môi này sang dung môi khác, tốc độ phản ứng thay đổi và có khi thay đổi cả cơ chế phản ứng. Ví dụ: Phản ứng thủy phân CH_2=$CHCH_2Cl$ trong H_2O/axeton xảy ra theo cơ chế S_N2, nhưng trong axit HCOOH lại theo cơ chế S_N1.
  - Có hai loại dung môi. Loại thứ nhất là dung môi có khả năng cho proton H^+ và có khả năng tạo liên kết hiđro, như H_2O, HCOOH, ROH, ... thì thuận lợi cho phản ứng S_N1. Loại thứ hai là dung môi không cho proton, không có khả năng tạo liên kết hiđro và có hằng số điện môi cao, như: đimetyl fomat $(CH_3)_2N$–CHO, đimetyl sunfoxit $(CH_3)_2SO$. Loại này thuận lợi cho phản ứng S_N2.

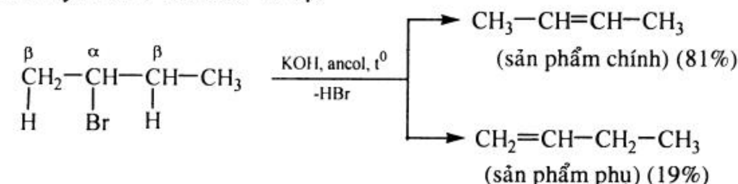
3.2. Phản ứng tách hiđro halogenua

Trong dung môi phân cực (thường là ancol) và có mặt một bazơ, các dẫn xuất halogen no RI, RBr, RCl có thể bị tách hiđro halogenua thành anken. Ví dụ:



$$HO^- + H\!-\!\overset{\beta}{C}H_2\!-\!\overset{\alpha}{C}H_2\!-\!Br \xrightarrow{C_2H_5OH} HOH + CH_2{=}CH_2 + Br^-$$

Trong phản ứng tách, nguyên tử halogen bị tách ra cùng với nguyên tử hiđro ở cacbon kề bên, tức là C_β. Khi có hai hoặc ba loại C_β (trường hợp các dẫn xuất halogen bậc II và bậc III), hướng của phản ứng tách tuân theo quy tắc Zaixep: *Khi tách HHal khỏi dẫn xuất halogen, nguyên tử halogen (hal) ưu tiên tách ra cùng với H ở nguyên tử C_β bậc cao hơn bên cạnh, tạo thành anken có nhiều nhóm ankyl hơn ở nối đôi.* Ví dụ:

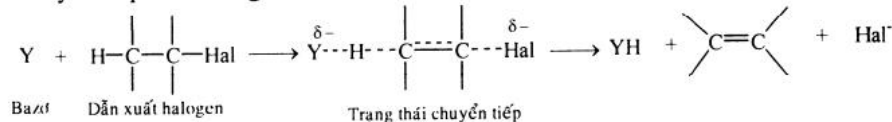


Cơ chế phản ứng tách. Có hai loại

a) Phản ứng tách lưỡng phân tử (kí hiệu E2)

Khi nồng độ bazơ cao, các dẫn xuất halogen bậc I và bậc II dễ tham gia phản ứng tách E_2 có những nét tương tự như phản ứng S_N2 ở trên, vì cũng là phản ứng một giai đoạn và đi qua phức hoạt động (trạng thái chuyển tiếp).

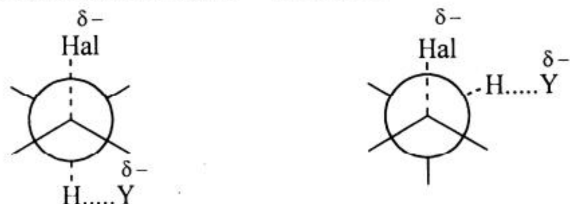
Khác với phản ứng S_N2 trong phản ứng E_2 phức hoạt động sinh ra là do tương tác giữa tác nhân Y^- và nguyên tử β-hiđro trong phân tử chất phản ứng; phức này tách proton cùng với Y^- và nhóm Hal, đồng thời tạo sản phẩm chưa no.



Tốc độ phản ứng: $v = k[RHal][Y^-]$

Hướng không gian: Halogen và H_β tách ra ở vị trí trans. Tính đặc thù lập thể này có nhiều nguyên nhân.

Một là, nếu so sánh về mặt năng lượng của các trạng thái chuyển tiếp thì trạng thái ứng với sự tách kiểu anti ổn định hơn với sự tách kiểu syn, vì không có sự đẩy nhau giữa các nhóm C....H...$Y^{\delta-}$ và C....$Hal^{\delta-}$.



Trạng thái chuyển tiếp anti   Trạng thái chuyển tiếp syn

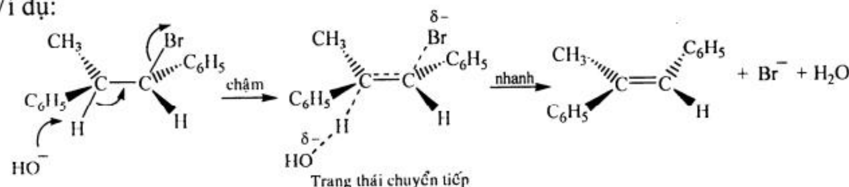
Hai là, sự tạo thành các obitan π sẽ thuận lợi hơn, nếu phản ứng tách xảy ra theo kiểu anti. Thật vậy, ở trạng thái chuyển tiếp bắt đầu hình thành nối đôi obitan π của nối đôi này sinh ra bằng cách xen phủ các obitan vốn là sp^3 của nguyên tử cacbon trong phân tử chất đầu. Cho nên sự xen phủ đó sẽ thuận lợi hơn nếu các nhóm bị tách ở vị trí anti đối với nhau, vì khi ấy các obitan sp^3 ở trên một mặt phẳng.



Chất đầu   Trạng thái chuyển tiếp   Sản phẩm

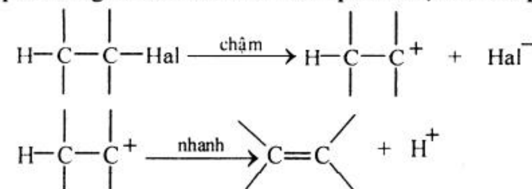
Ta có thể phát biểu một quy luật chung như sau: *sự tách lưỡng phân tử chỉ xảy ra dễ dàng khi nào 4 trung tâm tham gia phản ứng (H–C–C–X) nằm trong một mặt phẳng, nghĩa là các nhóm bị tách ở vị trí trans (hay anti) đối với nhau.*

Ví dụ:



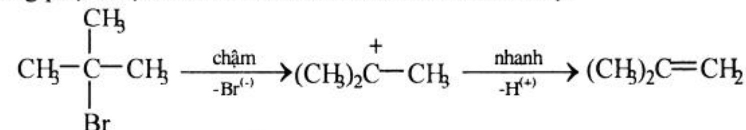
b) Phản ứng tách đơn phân tử (kí hiệu E1)

Cơ chế tách đơn phân tử E1 tương tự như cơ chế thế đơn phân tử S_N1 về giai đoạn chậm tạo ra cacbocation, nhưng ở giai đoạn sau thì khác về hướng phản ứng. Trong phản ứng E1 cacbocation tách proton tạo ra sản phẩm chưa no.



Tốc độ phản ứng: $v = k[RHal]$

Hướng không gian: Các phản ứng E1 trong dung dịch không có tính đặc thù như phản ứng E2, vì cacbocation sinh ra có cấu trúc phẳng, do đó sự tách không phụ thuộc vào cấu hình của chất ban đầu. Ví dụ:



Quan hệ giữa phản ứng thế và tách

Hai loại phản ứng thế nucleophin và tách luôn xảy ra song song với nhau và cạnh tranh nhau. Các yếu tố ảnh hưởng đến hai loại phản ứng này là cấu trúc của gốc hiđrocacbon, tác nhân nucleophin Y^-, dung môi, nhiệt độ tiến hành phản ứng và bản chất của nhóm đi ra là nguyên tử halogen.

• *Ảnh hưởng của gốc hiđrocacbon*

- Khi tăng độ phân nhánh mạch cacbon của gốc ankyl trong dẫn xuất halogen thì tốc độ phản ứng tách E2 tăng lên trong khi S_N2 lại giảm đi.

E2: $(CH_3)_3CCl > (CH_3)_2CHCl > CH_3CH_2Cl$

S_N2: $(CH_3)_3CCl < (CH_3)_2CHCl < CH_3CH_2Cl$

- Khi tăng độ phân nhánh thì làm tăng hiệu suất E1 và tỉ lệ $E1/S_N1$ cũng tăng lên.

• *Ảnh hưởng của tác nhân nucleophin Y^-*

Các phản ứng E2 và S_N2 đều phụ thuộc vào bản chất và nồng độ của Y^-. Các bazơ mạnh làm tăng khả năng tách, $E2 > S_N2$. Các phản ứng E1 và S_N1 nói chung không phụ thuộc vào Y^-, nhưng lực bazơ của Y^- tăng, khả năng tách H^+ càng lớn nên tỉ lệ $E1/S_N1$ tăng.

• *Ảnh hưởng của dung môi*

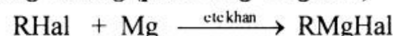
- Trong phản ứng E2 và S_N2, nếu dung môi càng phân cực thì phản ứng E2 và S_N2 đều khó xảy ra, nhất là E2. Do đó tỉ lệ $E2/S_N2$ giảm. Muốn tăng E2 thì phải dùng dung môi ít phân cực. Dung môi càng phân cực thì càng làm ổn định trạng thái chuyển tiếp của S_N2 hơn E2.

- Trong phản ứng E1 và S_N1, khi tăng độ phân cực của dung môi sẽ làm tăng giai đoạn chậm là tạo ra cacbocation R^+.

3.3. Phản ứng với kim loại

Dẫn xuất halogen phản ứng với kim loại trong môi trường ete khan sẽ cho hợp chất cơ - nguyên tố.

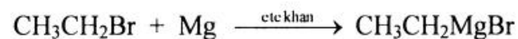
a) Phản ứng với Mg (phản ứng Grignard)



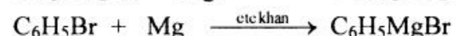
$$RHal + Mg \xrightarrow{\text{ete khan}} RMgHal$$

Khả năng phản ứng: RI > RBr > RCl

Ví dụ:

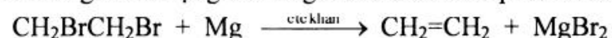


$$CH_3CH_2Br + Mg \xrightarrow{\text{ete khan}} CH_3CH_2MgBr$$

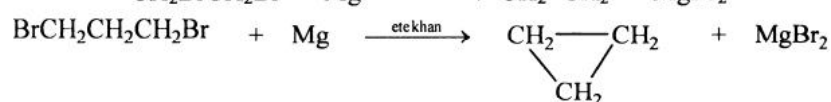


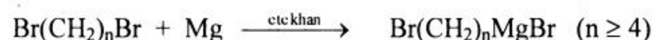
$$C_6H_5Br + Mg \xrightarrow{\text{ete khan}} C_6H_5MgBr$$

Các dẫn xuất đihalogen tác dụng với magie cho nhiều sản phẩm khác nhau. Ví dụ



$$CH_2BrCH_2Br + Mg \xrightarrow{\text{ete khan}} CH_2{=}CH_2 + MgBr_2$$





$$Br(CH_2)_nBr + Mg \xrightarrow{\text{ete khan}} Br(CH_2)_nMgBr \quad (n \geq 4)$$

Nhận xét:

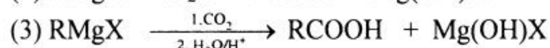
Liên kết C-Mg là trung tâm phản ứng. Các hợp chất cơ magie phản ứng nhanh với các hợp chất có H linh động như H_2O, ancol, axitcacboxylic, … và một số hợp chất khác như anđehit, xeton, este, dẫn xuất halogen, …



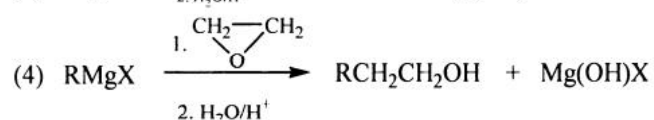
(1) $RMgX + HX \rightarrow RH + MgX_2$



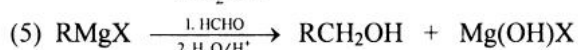
(2) $RMgX + H_2O \rightarrow ROH + Mg(OH)X$



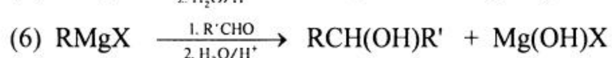
(3) $RMgX \xrightarrow[\text{2. } H_2O/H^+]{\text{1. } CO_2} RCOOH + Mg(OH)X$



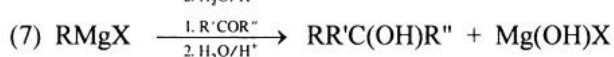
(4) RMgX (1. etylen oxit; 2. H_2O/H^+) → $RCH_2CH_2OH + Mg(OH)X$



(5) $RMgX \xrightarrow[\text{2. } H_2O/H^+]{\text{1. HCHO}} RCH_2OH + Mg(OH)X$



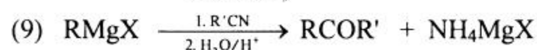
(6) $RMgX \xrightarrow[\text{2. } H_2O/H^+]{\text{1. R'CHO}} RCH(OH)R' + Mg(OH)X$



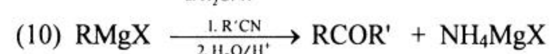
(7) $RMgX \xrightarrow[\text{2. } H_2O/H^+]{\text{1. R'COR''}} RR'C(OH)R'' + Mg(OH)X$



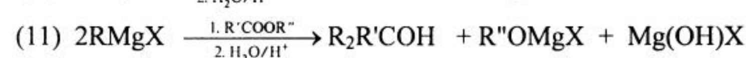
(8) $RMgX \xrightarrow[\text{2. } -70^0C, FeCl_3]{\text{1. } (R'CO)_2O} RCOR' + R'COOH + Mg(OH)X$



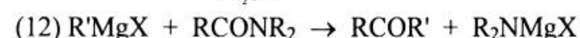
(9) $RMgX \xrightarrow[\text{2. } H_2O/H^+]{\text{1. R'CN}} RCOR' + NH_4MgX$



(10) $RMgX \xrightarrow[\text{2. } H_2O/H^+]{\text{1. R'CN}} RCOR' + NH_4MgX$

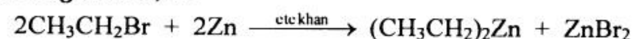


(11) $2RMgX \xrightarrow[\text{2. } H_2O/H^+]{\text{1. R'COOR''}} R_2R'COH + R''OMgX + Mg(OH)X$

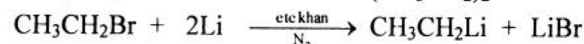


(12) $R'MgX + RCONR_2 \rightarrow RCOR' + R_2NMgX$

b) Phản ứng với Zn, Li

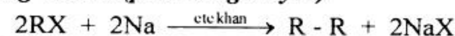


$$2CH_3CH_2Br + 2Zn \xrightarrow{\text{ete khan}} (CH_3CH_2)_2Zn + ZnBr_2$$



$$CH_3CH_2Br + 2Li \xrightarrow[N_2]{\text{ete khan}} CH_3CH_2Li + LiBr$$

c) Phản ứng với Na (phản ứng Vuyec)



$$2RX + 2Na \xrightarrow{\text{ete khan}} R - R + 2NaX$$

II. ANCOL

1. Định nghĩa

Ancol là những hợp chất hữu cơ mà phân tử có nhóm hiđroxyl (OH) liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon no.

2. Công thức tổng quát

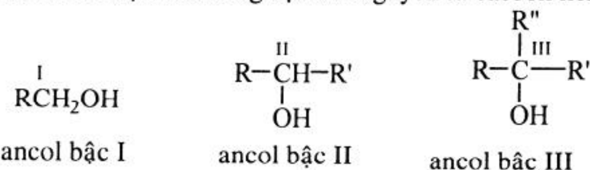
$R(OH)_x$: $x \geq 1$, R - gốc hiđrocacbon

hoặc $C_nH_{2n+2-2a-x}(OH)_x$: a là số liên kết π + số vòng

- Nếu a = 0; x = 1 ⇒ ancol no, đơn chức $C_nH_{2n+1}OH$
- Nếu a = 0; x > 1 ⇒ ancol no, đa chức $C_nH_{2n+2-x}(OH)_x$
- Nếu a ≠ 0; x = 1 ⇒ ancol không no, đơn chức $C_nH_{2n+1-2a}OH$
- Nếu a ≠ 0; x > 1 ⇒ ancol không no, đa chức $C_nH_{2n+2-2a-x}(OH)_x$

3. Bậc của ancol

Bậc của ancol được tính bằng bậc của nguyên tử cacbon liên kết với nhóm OH.



4. Phân loại

Ancol được phân loại theo cấu tạo gốc hiđrocacbon và theo số lượng nhóm hiđroxyl trong phân tử. Ví dụ:

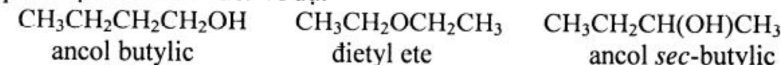
Ancol	Phân loại theo cấu tạo gốc hiđrocacbon	Phân loại theo số lượng nhóm hiđroxyl
C_2H_5OH	Ancol no, bậc I	Ancol đơn chức (monoancol)
Xiclo - $C_6H_{11}OH$	Ancol no, bậc I	Ancol đơn chức (monoancol)
$(CH_3)_3COH$	Ancol no, bậc III	Ancol đơn chức (monoancol)
HO - CH_2 - CH_2 - OH	Ancol no, bậc I	Ancol đa chức (poliancol)
HO - $CH_2CHOHCH_2$- OH	Ancol no, bậc I, II	Ancol đa chức (poliancol)
CH_2 = CH - CH_2 - OH	Ancol không no, bậc I	Ancol đơn chức (monoancol)
$C_6H_5CH_2OH$	Ancol thơm, bậc I	Ancol đơn chức (monoancol)

5. Đồng phân và danh pháp

a) Đồng phân

α) Đồng phân cấu tạo

Ngoài đồng phân nhóm chức (ete), ancol còn có đồng phân mạch cacbon, đồng phân vị trí nhóm chức. Ví dụ:



$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$
ancol butylic	đietyl ete	ancol *sec*-butylic

Công thức tính nhanh số đồng phân ancol no, đơn chức, mạch hở:

$$C_nH_{2n+1}OH = 2^{n-2} \quad (1 < n < 6)$$

Ví dụ: Tính số đồng phân cấu tạo là ancol ứng với các công thức phân tử: C_2H_6O, C_3H_8O, $C_4H_{10}O$, $C_5H_{12}O$? Viết công thức cấu tạo của các đồng phân đó.

Giải

- C_2H_6O : $2^{2-2} = 1$
  CH_3-CH_2OH
- C_3H_8O: $2^{3-2} = 2$
  $CH_3-CH_2-CH_2OH$; $CH_3-CHOH-CH_3$
- $C_4H_{10}O$: $2^{4-2} = 4$
  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$; $CH_3-CH_2-CHOH-CH_3$
  $(CH_3)_2CH-CH_2OH$; $(CH_3)_3C-OH$
- $C_5H_{12}O$: $2^{5-2} = 8$
  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH$; $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2OH$
  $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2OH$; $CH_3-CH_2-CH_2-CHOH-CH_3$
  $CH_3-CH_2-CHOH-CH_2-CH_3$; $(CH_3)_3C-CH_2OH$
  $(CH_3)_2CH-CHOH-CH_3$; $(CH_3)_2COH-CH_2-CH_3$

Chú ý: Công thức tính số đồng phân ete đơn chức, no, mạch hở

$$C_nH_{2n+1}O = \frac{1}{2}(n-1)(n-2) \text{ (với } 2 < n < 6)$$

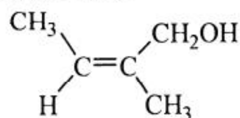
Ví dụ: Có bao nhiêu ete là đồng phân cấu tạo của nhau, công thức phân tử lần lượt là C_3H_8O; $C_4H_{10}O$ và $C_5H_{12}O$? Viết công thức cấu tạo của các đồng phân đó.

Giải

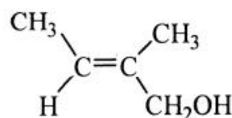
- C_3H_8O: $\frac{1}{2}(3-1)(3-2) = 1$
  $CH_3-CH_2-O-CH_3$
- $C_4H_{10}O$: $\frac{1}{2}(4-1)(4-2) = 3$
  $CH_3-CH_2-CH_2-O-CH_3$; $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$; $(CH_3)_2CH-O-CH_3$
- $C_5H_{12}O$: $\frac{1}{2}(5-1)(5-2) = 6$
  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_3$; $(CH_3)_2CH-CH_2-O-CH_3$
  $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_3$; $CH_3-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$
  $(CH_3)_2CH-O-CH_2-CH_3$; $(CH_3)_3C-O-CH_3$

β) Đồng phân cấu hình

- Đồng phân hình học

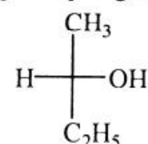


(Z) -2-metylbut-2-en-1-ol

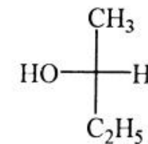


(E) -2-metylbut-2-en-1-ol

- Đồng phân quang học



(S) butan-2-ol



(R) butan-2-ol

b) Danh pháp

- *Tên gốc - chức:* **Ancol + tên gốc hiđrocacbon + ic**

Ví dụ:

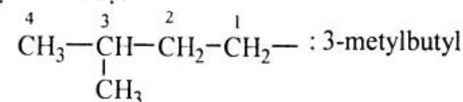
CH_3OH	$(CH_3)_2CHOH$	$CH_2=CHCH_2OH$	$C_6H_5CH_2OH$
ancol metyl	ancol isopropylic	ancol anlylic	ancol benzylic

Chú ý: Tên gọi của một số gốc hiđrcacbon thường gặp:

- Gốc no C_nH_{2n+1} (ankyl)

Tên C_nH_{2n+1} = Tên ankan (cùng C) đổi đuôi "an" thành "yl"

Số thứ tự của cacbon mạch chính được đánh bắt đầu từ nguyên tử cacbon mang hóa trị tự do. Ví dụ:



: 3-metylbutyl

Các tên thường:

CH_3-: metyl; C_2H_5-: etyl, $CH_3CH_2CH_2-$: propyl, $(CH_3)_2CH-$: isopropyl
$CH_3CH_2CH_2CH_2-$: butyl, $(CH_3)_2CHCH_2-$: isobutyl, $CH_3CH_2CH(CH_3)-$: *sec*-butyl, $(CH_3)_3C-$: *tert*-butyl, $(CH_3)_2CHCH_2CH_2-$: isopentyl, ...

- Gốc không no, hóa trị 1

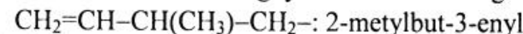
Tên của gốc hiđrocacbon không no hóa trị 1 được thiết lập bằng các thêm đuôi "yl" vào tên của hiđrocacbon không no tương ứng. Số thứ tự của cacbon mạch chính được đánh bắt đầu từ nguyên tử cacbon mang hóa trị tự do. Ví dụ:

$CH_2=CH-CH(CH_3)-CH_2-$: 2-metylbut-3-enyl

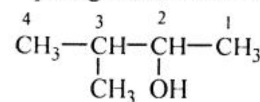
Các tên thường:

$CH_2=CH-$: vinyl, $CH_2=CH-CH_2-$: Anlyl, $CH_2=CH(CH_3)-$: isopropenyl
C_6H_5-: phenyl, $C_6H_5CH_2-$: benzyl

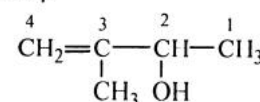
- *Tên thay thế:*



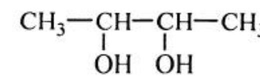
Mạch chính là mạch dài nhất có chứa nhóm OH. Số chỉ vị trí được bắt đầu từ phía gần nhóm OH hơn. Ví dụ:



3-metylbutan-2-ol



3-metylbut-3-en-2-ol

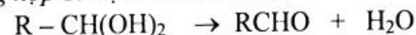


butan-2,3-điol

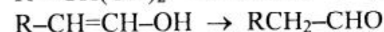
c) Các trường hợp không bền của ancol

Trường hợp trên một cacbon mang 2 hoặc 3 nhóm –OH hoặc nhóm –OH gắr trên nguyên tử cacbon của nối đôi thì ancol sẽ không bền và bị chuyển vị.

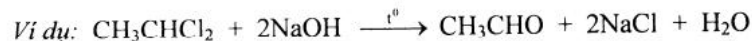
• *Trường hợp 1: Tạo thành anđehit*



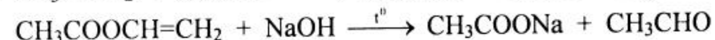
$$R-CH(OH)_2 \rightarrow RCHO + H_2O$$



$$R-CH=CH-OH \rightarrow RCH_2-CHO$$

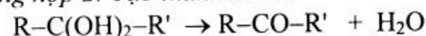


Ví dụ: $CH_3CHCl_2 + 2NaOH \xrightarrow{t^o} CH_3CHO + 2NaCl + H_2O$

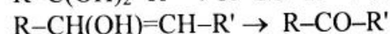


$$CH_3COOCH=CH_2 + NaOH \xrightarrow{t^o} CH_3COONa + CH_3CHO$$

• *Trường hợp 2: Tạo thành xeton*

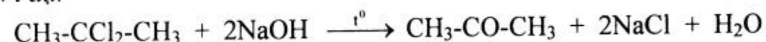


$$R-C(OH)_2-R' \rightarrow R-CO-R' + H_2O$$

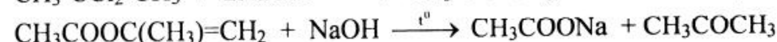


$$R-CH(OH)=CH-R' \rightarrow R-CO-R'$$

Ví dụ:

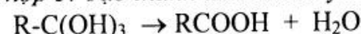


$$CH_3\text{-}CCl_2\text{-}CH_3 + 2NaOH \xrightarrow{t^o} CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + 2NaCl + H_2O$$



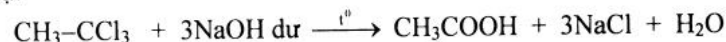
$$CH_3COOC(CH_3)=CH_2 + NaOH \xrightarrow{t^o} CH_3COONa + CH_3COCH_3$$

• *Trường hợp 3: Tạo thành axit cacboxylic*

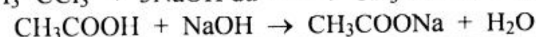


$$R\text{-}C(OH)_3 \rightarrow RCOOH + H_2O$$

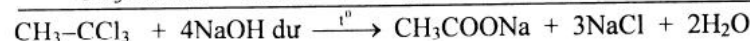
Thí dụ:



$$CH_3-CCl_3 + 3NaOH\ \text{dư} \xrightarrow{t^o} CH_3COOH + 3NaCl + H_2O$$



$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$



$$CH_3-CCl_3 + 4NaOH\ \text{dư} \xrightarrow{t^o} CH_3COONa + 3NaCl + 2H_2O$$

6. Tính chất vật lí và liên kết hiđro của ancol

a) Tính chất vật lí

Ở điều kiện thường, các ancol từ CH_3OH đến khoảng $C_{12}H_{25}OH$ là chất lỏng từ khoảng $C_{13}H_{27}OH$ trở lên là chất rắn.

Các ancol từ 1 đến 3 nguyên tử C trong phân tử tan vô hạn trong nước. Khi s nguyên tử C tăng lên thì độ tan giảm dần.

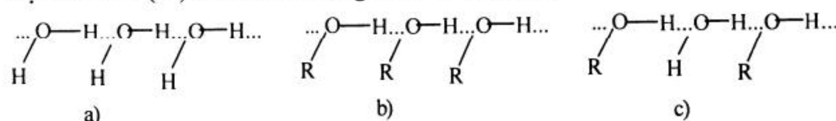
Các poliol như etylen glicol, glixerol thường sánh, nặng hơn nước và có vị ngọ

Các ancol trong dãy đồng đẳng của ancol etylic đều là những chất không màu.

b) Liên kết hiđro

• *Khái niệm về liên kết hiđro*

Liên kết hiđro là lực tương tác tĩnh điện giữa nguyên tử H mang một phần điệ tích dương (δ+) với nguyên tử âm điện hơn như O, N, S, ... mang một phầ điện tích âm (δ-). Biểu diễn bằng dấu "...". *Thí dụ :*



Liên kết hiđro: *a) giữa các phân tử nước; b) giữa các phân tử ancol; c) giữa các phân tử ancol với các phân tử nước.*

• *Ảnh hưởng của liên kết hiđro đến tính chất vật lí*

Do có liên kết hiđro giữa các phân tử với nhau, các phân tử ancol hút nhau mạnh hơn so với những phân tử có cùng phân tử khối nhưng không có liên kết hiđro (hiđrocacbon, dẫn xuất halogen, ete, anđehit, xeton, este, ...). Vì thế phải cung cấp nhiệt nhiều hơn để chuyển ancol từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng (nóng chảy) cũng như từ trạng thái lỏng sang trạng thái hơi (sôi).

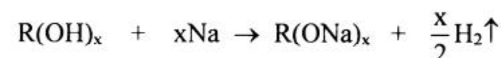
Các phân tử ancol nhỏ, một mặt có sự tương đồng với các phân tử nước, mặt khác lại có khả năng tạo liên kết hiđro với nước, nên có thể xen giữa các phân tử nước, "gắn kết" với các phân tử nước. Vì thế chúng hoà tan tốt trong nước.

7. Tính chất hóa học

a) Phản ứng thế H của nhóm OH ancol

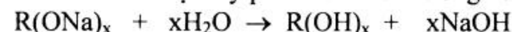
• *Phản ứng chung của ancol*

Tác dụng với kim loại kiềm → ancolat + H_2



$$R(OH)_x + xNa \rightarrow R(ONa)_x + \frac{x}{2}H_2\uparrow$$

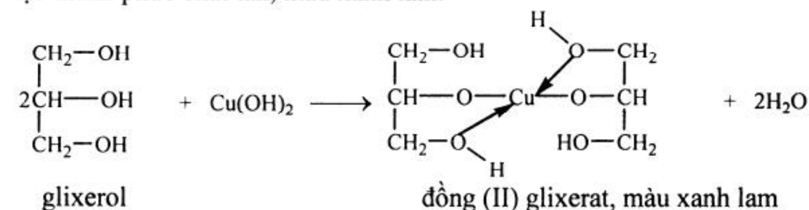
Ancolat là chất rắn bị thủy phân hoàn toàn trong nước



$$R(ONa)_x + xH_2O \rightarrow R(OH)_x + xNaOH$$

• *Phản ứng riêng của ancol đa chức*

Ancol đa chức có 2 nhóm OH cạnh nhau trở lên có thể hoàn tan được $Cu(OH)_2$ tạo thành phức chất tan, màu xanh lam.



Nhận xét:

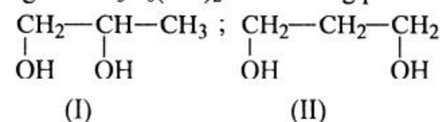
- Phản ứng này dùng để nhận biết glixerol và các poliancol khác có 2 nhóm OH đính với 2 nguyên tử cacbon cạnh nhau trở lên, chẳng hạn như etylenglicol.
- Có thể xác định CTCT của ancol đa chức dựa vào phản ứng với $Cu(OH)_2$:

+ Nếu có phản ứng với $Cu(OH)_2 \Rightarrow$ có 2 nhóm OH gắn với 2 nguyên tử C cạnh nhau.

+ Nếu không có phản ứng với $Cu(OH)_2 \Rightarrow$ có 2 nhóm OH gắn với 2 nguyên tử C cách xa nhau.

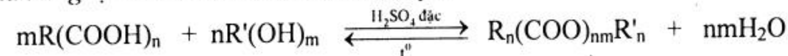
Ví dụ: Xác định CTCT đúng của ancol $C_3H_6(OH)_2$. Biết rằng nó không có phản ứng với $Cu(OH)_2$.

Ứng với công thức $C_3H_6(OH)_2$ có hai đồng phân ancol đa chức:

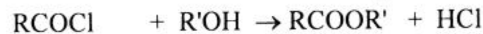


Nhưng chỉ có (II) là không phản ứng với $Cu(OH)_2 \Rightarrow$ (II) là công thức cấu tạo đúng của ancol $C_3H_6(OH)_2$

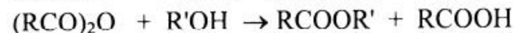
• *Phản ứng tạo thành este của axit cacboxylic*



$$mR(COOH)_n + nR'(OH)_m \underset{t^0}{\overset{H_2SO_4\ đặc}{\rightleftharpoons}} R_n(COO)_{nm}R'_n + nmH_2O$$

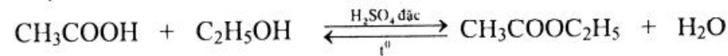


$$RCOCl + R'OH \rightarrow RCOOR' + HCl$$

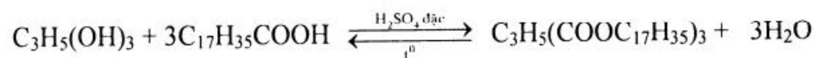


$$(RCO)_2O + R'OH \rightarrow RCOOR' + RCOOH$$

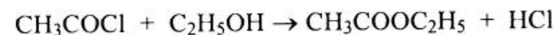
Ví dụ:



$$CH_3COOH + C_2H_5OH \underset{t^0}{\overset{H_2SO_4\ đặc}{\rightleftharpoons}} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

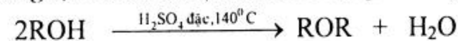


$$C_3H_5(OH)_3 + 3C_{17}H_{35}COOH \underset{t^0}{\overset{H_2SO_4\ đặc}{\rightleftharpoons}} C_3H_5(COOC_{17}H_{35})_3 + 3H_2O$$

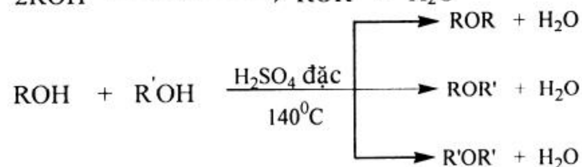


$$CH_3COCl + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + HCl$$

• *Phản ứng tạo thành ete (tách nước nội phân tử)*



$$2ROH \xrightarrow{H_2SO_4\ đặc, 140^0C} ROR + H_2O$$

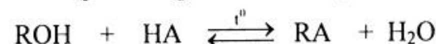


$$ROH + R'OH \xrightarrow[140^0C]{H_2SO_4\ đặc} ROR + H_2O;\ ROR' + H_2O;\ R'OR' + H_2O$$

b) *Phản ứng thế nhóm OH*

• *Phản ứng với axit*

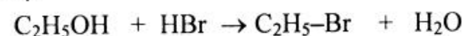
- *Axit vô cơ (phản ứng thế nhóm OH)*



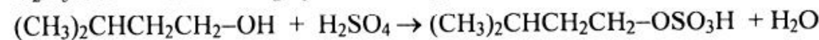
$$ROH + HA \overset{t^0}{\rightleftharpoons} RA + H_2O$$

HA: HCl, HBr, HNO_3 đậm đặc, H_2SO_4 đậm đặc ở lạnh

Ví dụ:

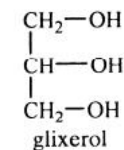
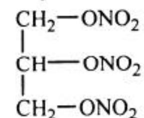


$$C_2H_5OH + HBr \rightarrow C_2H_5{-}Br + H_2O$$



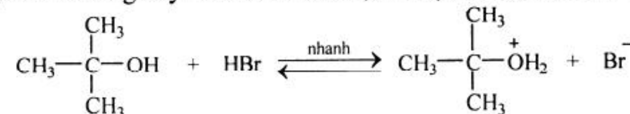
$$(CH_3)_2CHCH_2CH_2{-}OH + H_2SO_4 \rightarrow (CH_3)_2CHCH_2CH_2{-}OSO_3H + H_2O$$

ancol isoamylic — isoamyl hiđrosunfat

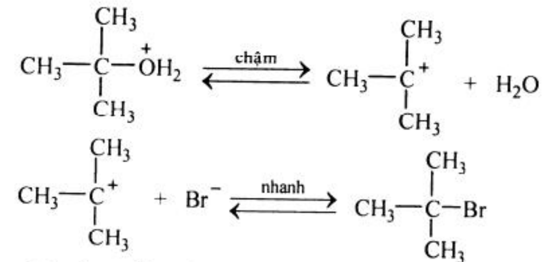
 $+ 3HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4\ đặc}$  $+ 3H_2O$

glixerol — "glixeryl trinitrat"

Phản ứng có thể xảy ra theo cơ chế S_N2 đối với ancol bậc I. Đối với ancol bậc II và bậc III thường xảy ra theo cơ chế S_N1 vì tạo ra cation bền. Ví dụ:



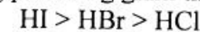
$$(CH_3)_3C{-}OH + HBr \overset{nhanh}{\rightleftharpoons} (CH_3)_3C{-}\overset{+}{O}H_2 + Br^-$$



$$(CH_3)_3C{-}\overset{+}{O}H_2 \overset{chậm}{\rightleftharpoons} (CH_3)_3C^+ + H_2O$$

$$(CH_3)_3C^+ + Br^- \overset{nhanh}{\rightleftharpoons} (CH_3)_3C{-}Br$$

Khả năng phản ứng giảm theo thứ tự:



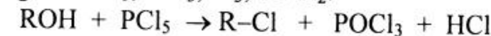
HI > HBr > HCl

Ancol bậc III > Ancol bậc II > Ancol bậc I

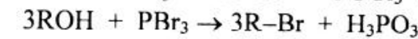
Để phân biệt ancol thuộc ba bậc khác nhau người ta dùng thuốc thử Lucas; thuốc thử này gồm HCl đậm đặc và ZnCl khan. Khi cho thuốc thử Lucas vào ancol:

- Ancol bậc III phản ứng nhanh ở nhiệt độ thường, cho ngay một lớp chất lỏng ở dạng dầu của dẫn xuất clo nổi lên trên mặt dung dịch nước.
- Ancol bậc II phản ứng chậm ở nhiệt độ thường, mới đầu chỉ làm cho dung dịch hơi đục.
- Ancol bậc I không cho phản ứng ở nhiệt độ thường, dung dịch vẫn còn trong.

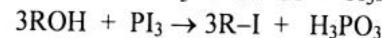
• Phản ứng với PCl_5, PBr_3, PI_3, $SOCl_2$.



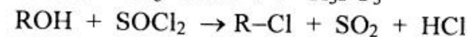
$$ROH + PCl_5 \rightarrow R{-}Cl + POCl_3 + HCl$$



$$3ROH + PBr_3 \rightarrow 3R{-}Br + H_3PO_3$$



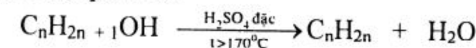
$$3ROH + PI_3 \rightarrow 3R{-}I + H_3PO_3$$



$$ROH + SOCl_2 \rightarrow R{-}Cl + SO_2 + HCl$$

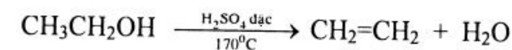
• *Phản ứng tách nước nội phân tử*

- *Tách nước nội phân tử*



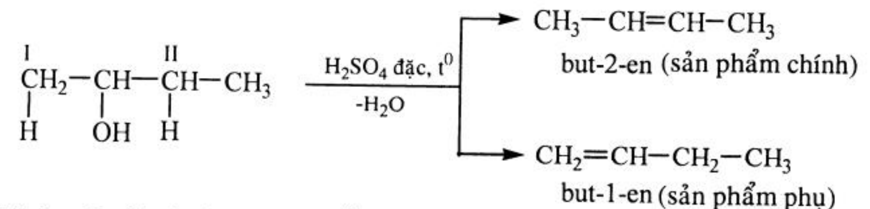
$$C_nH_{2n+1}OH \xrightarrow[t > 170^0C]{H_2SO_4\ đặc} C_nH_{2n} + H_2O$$

Ví dụ:



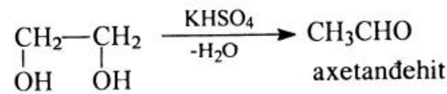
$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[170^0C]{H_2SO_4\ đặc} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

Hướng của phản ứng tách nước nội phân tử tuân theo quy tắc *Zai-xép*: Nhóm OH ưu tiên tách ra cùng với H ở nguyên tử C bậc cao hơn bên cạnh để tạo thành liên kết đôi C=C.

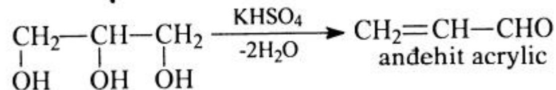


$$CH_2(H){-}CH(OH){-}CH(H){-}CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4\ đặc, t^0} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 \text{ (but-2-en, sản phẩm chính)};\ CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \text{ (but-1-en, sản phẩm phụ)}$$

Chú ý: - Dưới tác dụng của chất hút nước mạnh như $KHSO_4$, etilenglicol và glixerol bị mất nước tạo thành axetanđehit và propenal.

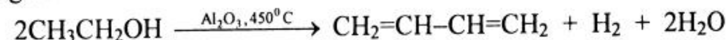


$$\underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH_2} \xrightarrow[-H_2O]{KHSO_4} CH_3CHO$$ axetanđehit



$$\underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH_2} \xrightarrow[-2H_2O]{KHSO_4} CH_2=CH-CHO$$ anđehit acrylic

- Phản ứng đềhiđrat hoá và đềhiđro hoá



$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow{Al_2O_3,\,450^0C} CH_2=CH-CH=CH_2 + H_2 + 2H_2O$$

c) Phản ứng oxi hóa

• *Oxi hóa ancol bậc I*

Chất oxi hóa ancol bậc I thường dùng là $KMnO_4$, CrO_3, $K_2Cr_2O_7$, Na_2Cr_2O· với H_2SO_4.

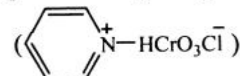


$$RCH_2OH \xrightarrow{[O]} RCHO \xrightarrow{[O]} RCOOH$$

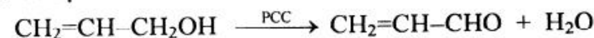
Muốn dừng ở anđehit, cần dùng các biện pháp sau đây:

- Chưng cất anđehit ra khỏi hỗn hợp.
- Kiểm tra nghiêm ngặt nhiệt độ và thời gian phản ứng.

Để thực hiện phản ứng oxi hóa ancol, người ta dùng chất oxi hóa clorom a piriđin trong dung môi điclometan (CH_2Cl_2), hỗn hợp này có kí hiệu là PC(

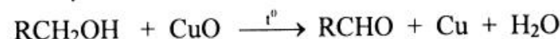
( $\overset{+}{N}-HCrO_3\overset{-}{Cl}$)

Chất oxi hóa PCC thường dùng để oxi hóa ancol nhạy cảm (bậc I và bậc II) bởi lẽ chất PCC oxi hóa nhẹ nhàng và chỉ cần nhiệt độ thấp nhưng vẫn đạt hiệ suất cao. Ví dụ:



$$CH_2=CH-CH_2OH \xrightarrow{PCC} CH_2=CH-CHO + H_2O$$

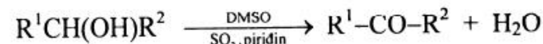
Ngoài ra, có thể dùng CuO nung nóng (hoặc O_2, xúc tác Cu, ở nhiệt độ cao) đ oxi hóa ancol bậc I.



$$RCH_2OH + CuO \xrightarrow{t^0} RCHO + Cu + H_2O$$

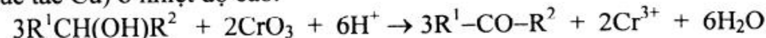
• *Oxi hóa ancol bậc II*

Có thể dùng SO_3 trong piriđin cùng với $(CH_3)_2SO$ (DMSO) để oxi hóa ancc bậc II.

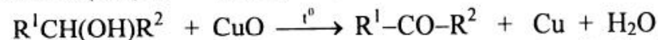


$$R^1CH(OH)R^2 \xrightarrow[SO_3,\,piriđin]{DMSO} R^1-CO-R^2 + H_2O$$

Ngoài ra, có thể dùng $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$, CrO_3/H_2SO_4, CuO nung nóng hoặc O (xúc tác Cu) ở nhiệt độ cao.

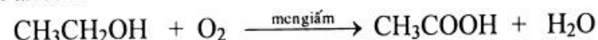


$$3R^1CH(OH)R^2 + 2CrO_3 + 6H^+ \rightarrow 3R^1-CO-R^2 + 2Cr^{3+} + 6H_2O$$



$$R^1CH(OH)R^2 + CuO \xrightarrow{t^0} R^1-CO-R^2 + Cu + H_2O$$

Chú ý : Để lâu ancol etylic trong không khí có vị chua là do phản ứng sinh r axit axetic.



$$CH_3CH_2OH + O_2 \xrightarrow{men\,giấm} CH_3COOH + H_2O$$

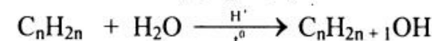
• *Oxi hóa ancol bậc III*

Ancol bậc III không tham gia phản ứng oxi hóa trong môi trường bazơ. Nếu oxi hóa trong môi trường axit, ancol bậc III có thể bị tách nước tạo thành anken. Chính anken này mới tham gia phản ứng oxi hóa.

8. Điều chế

Phương pháp chung để điều chế các mono ancol

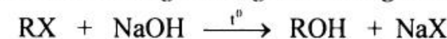
• *Hiđrat hóa anken (cộng H_2O)*



$$C_nH_{2n} + H_2O \xrightarrow[t^0]{H^+} C_nH_{2n+1}OH$$

Phản ứng này tuân theo quy tắc Maccopnhicop cho sản phẩm chính là ancol bậc cao hơn.

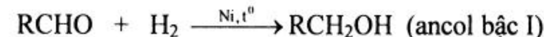
• *Thủy phân dẫn xuất halogen trong môi trường kiềm*



$$RX + NaOH \xrightarrow{t^0} ROH + NaX$$

• *Khử anđehit hoặc xeton*

Có thể dùng chất khử là H_2/Pt (Ni), $LiAlH_4$, $NaBH_4$

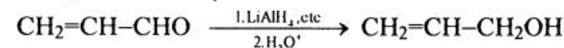


$$RCHO + H_2 \xrightarrow{Ni,\,t^0} RCH_2OH \text{ (ancol bậc I)}$$



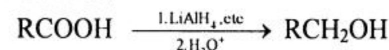
$$RCOR' + H_2 \xrightarrow{Ni,\,t^0} RCH(OH)R' \text{ (ancol bậc II)}$$

Tốt hơn là dùng $LiAlH_4$ và $NaBH_4$ vì các tác nhân này khử chọn lọc, không khử được nối đôi, nối ba. Ví dụ:

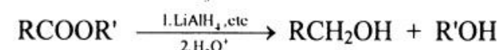


$$CH_2=CH-CHO \xrightarrow[2.\,H_3O^+]{1.\,LiAlH_4,\,ete} CH_2=CH-CH_2OH$$

• *Khử axit và dẫn xuất*



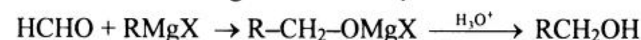
$$RCOOH \xrightarrow[2.\,H_3O^+]{1.\,LiAlH_4,\,ete} RCH_2OH$$



$$RCOOR' \xrightarrow[2.\,H_3O^+]{1.\,LiAlH_4,\,ete} RCH_2OH + R'OH$$

• *Cộng hợp chất cơ magiê vào nhóm cacbonyl*

- Anđehit fomic + RMgX → Ancol bậc I



$$HCHO + RMgX \rightarrow R-CH_2-OMgX \xrightarrow{H_3O^+} RCH_2OH$$

- Đồng đẳng anđehit + RMgX → Ancol bậc II



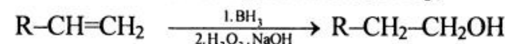
$$CH_3CHO + RMgX \rightarrow RCH(OMgX)CH_3 \xrightarrow{H_3O^+} RCH(OH)CH_3$$

- Xeton + RMgX → Ancol bậc III



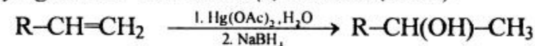
$$(CH_3)_2CO + RMgX \rightarrow (CH_3)_2C(OMgX)R \xrightarrow{H_3O^+} RC(OH)(CH_3)_2$$

• *Hiđrobo hóa - oxi hóa anken (tạo ancol bậc thấp)*



$$R-CH=CH_2 \xrightarrow[2.\,H_2O_2,\,NaOH]{1.\,BH_3} R-CH_2-CH_2OH$$

• *Oxi thủy ngân hóa - khử anken (tạo ancol bậc cao)*

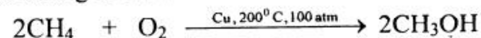


$$R-CH=CH_2 \xrightarrow[2.\,NaBH_4]{1.\,Hg(OAc)_2,\,H_2O} R-CH(OH)-CH_3$$

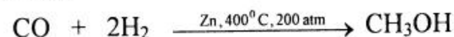
Phương pháp riêng

• *Điều chế ancol metylic*

- Oxi hóa không hoàn metan

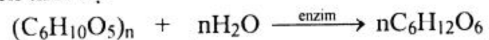

$$2CH_4 + O_2 \xrightarrow{Cu,\ 200^0C,\ 100\ atm} 2CH_3OH$$

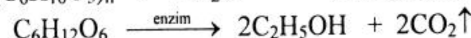
- Từ cacbon oxit và khí hiđro


$$CO + 2H_2 \xrightarrow{Zn,\ 400^0C,\ 200\ atm} CH_3OH$$

• *Điều chế ancol etylic*

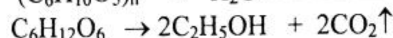
- Lên men tinh bột


$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{enzim} nC_6H_{12}O_6$$


$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{enzim} 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$$

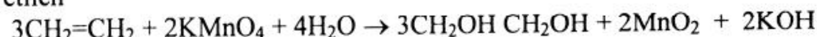
- Thủy phân xenlulozơ


$$(C_6H_{10}O_5)_n + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4\ loãng,\ t^0} nC_6H_{12}O_6$$

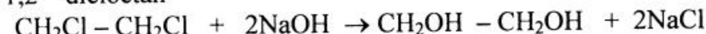

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$$

• *Điều chế etilenglicol*

- Từ etilen

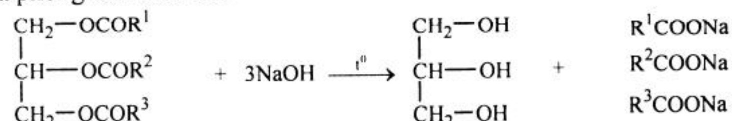

$$3CH_2{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3CH_2OH\ CH_2OH + 2MnO_2 + 2KOH$$

- Từ 1,2 – đicloetan


$$CH_2Cl - CH_2Cl + 2NaOH \rightarrow CH_2OH - CH_2OH + 2NaCl$$

• *Điều chế glixerol*

- Xà phòng hóa chất béo



R^1, R^2, R^3 là các gốc hiđrocacbon của axit béo. Một số axit béo thông dụng là

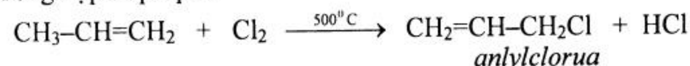
$CH_3–[CH_2]_{16}–COOH$: axit stearic

$CH_3–[CH_2]_{14}–COOH$: axit panmitic

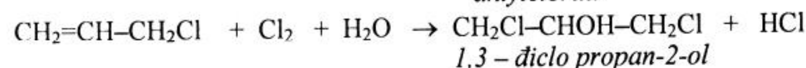
$CH_3–[CH_2]_7–CH=CH–[CH_2]_7–COOH$: axit oleic (dạng cis)

$CH_3–[CH_2]_4–CH=CH–CH_2–CH=CH–[CH_2]_7$-COOH: axit linoleic (dạng cis, cis)

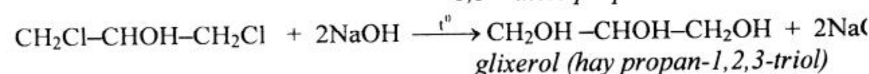
- Tổng hợp từ propen


$$CH_3–CH{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{500^0C} CH_2{=}CH–CH_2Cl + HCl$$

anlylclorua


$$CH_2{=}CH–CH_2Cl + Cl_2 + H_2O \rightarrow CH_2Cl–CHOH–CH_2Cl + HCl$$

1,3 – điclo propan-2-ol

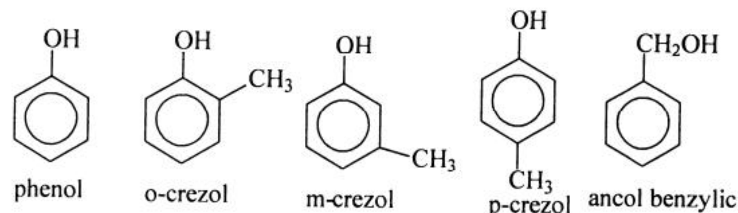

$$CH_2Cl–CHOH–CH_2Cl + 2NaOH \xrightarrow{t^0} CH_2OH–CHOH–CH_2OH + 2NaCl$$

glixerol (hay propan-1,2,3-triol)

III. PHENOL

1. Định nghĩa

Phenol là loại hợp chất mà phân tử có chứa nhóm hiđroxyl (OH) liên kết trực tiếp với vòng benzen. Nếu nhóm –OH đính vào mạch nhánh của vòng benzen thì hợp chất đó không thuộc loại phenol mà thuộc loại ancol thơm. Ví dụ:



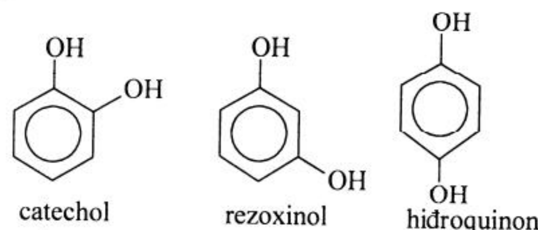
• Công thức tổng quát $C_nH_{2n-7}OH$ ($n \geq 6$). Chất đầu tiên trong dãy đồng đẳng phenol ($n = 6$) cũng có tên gọi là phenol.

2. Phân loại

• Những phenol mà phân tử có chứa 1 nhóm OH, phenol thuộc loại monophenol.

• Những phenol mà phân tử có nhiều nhóm OH, phenol thuộc loại poliphenol.

Ví dụ:



3. Tính chất vật lí

• Phenol, C_6H_5OH, là chất rắn không màu, tan ít trong nước lạnh, tan vô hạn ở 66^0C, tan tốt trong etanol, ete và axeton …. Trong quá trình bảo quản phenol thường bị chảy rữa và thẫm màu dần do hút ẩm và bị oxi hóa bởi oxi không khí.

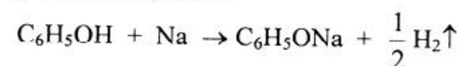
• Phenol độc, khi tiếp xúc với da sẽ gây bỏng. Các phenol là chất rắn có nhiệt độ sôi cao. Ở phenol cũng có liên kết hiđro liên phân tử tương tự như ancol.

4. Tính chất hóa học

a) Phản ứng của nguyên tử H ở nhóm OH

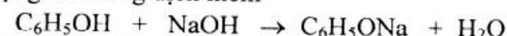
• *Tính axit*

Tác dụng với kim loại kiềm

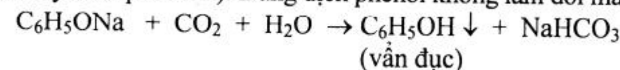

$$C_6H_5OH + Na \rightarrow C_6H_5ONa + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$

natriphenolat

Tác dụng với dung dịch kiềm


$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

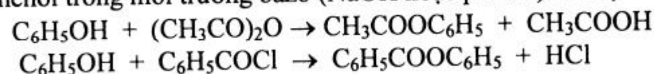
Phenol có lực axit mạnh hơn ancol (không những phản ứng với kim loại kiềm mà còn phản ứng với NaOH), tuy nhiên nó vẫn chỉ là một axit yếu ($pK_a = 10$) (bị axit cacbonic đẩy khỏi phenolat). Dung dịch phenol không làm đổi màu quỳ tím.


$$C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH\downarrow + NaHCO_3$$

(vẩn đục)

- *Phản ứng este hóa*

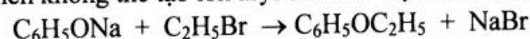
Khác với ancol, phenol không tác dụng trực tiếp với axit cacboxylic tạo thành este. Muốn điều chế este của phenol phải dùng anhiđrit hoặc clorua axit cho tác dụng với phenol trong môi trường bazơ (NaOH hoặc piriđin). Ví dụ:



$$C_6H_5OH + (CH_3CO)_2O \rightarrow CH_3COOC_6H_5 + CH_3COOH$$
$$C_6H_5OH + C_6H_5COCl \rightarrow C_6H_5COOC_6H_5 + HCl$$

- *Phản ứng ete hóa*

Muốn điều chế ete của phenol không thể dùng phương pháp đun nóng phenol với H_2SO_4 đậm đặc được, mà phải cho phenol ở dạng muối phenolat tác dụng với dẫn xuất halogen vì liên kết C–O ở phenol rất bền do ảnh hưởng hiệu ứng +C của oxi nên không thể tạo ion aryl cần cho việc hình thành ete. Ví dụ:

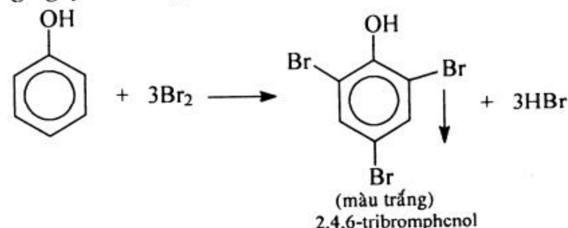


$$C_6H_5ONa + C_2H_5Br \rightarrow C_6H_5OC_2H_5 + NaBr$$

b) Phản ứng thế nguyên tử hiđro của vòng benzen

Do có nhóm OH đẩy electron (hiệu ứng +C) nên mật độ electron trên nhân benzen của phenol tăng lên, đặc biệt tại các vị trí *ortho*, *para* nên các tác nhân là cation hoặc phân tử trung hòa thiếu hụt electron dễ dàng tấn công vào trong nhân benzen. Phenol tham gia phản ứng thế dễ hơn benzen và các hiđrocacbon thơm khác.

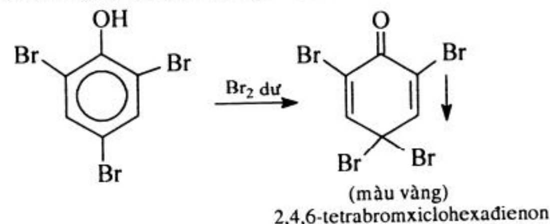
- *Tác dụng ngay với dung dịch Br_2 ở nhiệt độ thường:*



(màu trắng)
2,4,6-tribromphenol

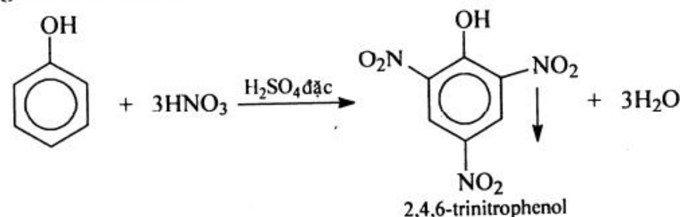
Như vậy, phenol làm mất màu dung dịch brom.

Nếu dùng dư brom sẽ tạo ra 2,4,4,6 - tetrabromxiclohexađienon.



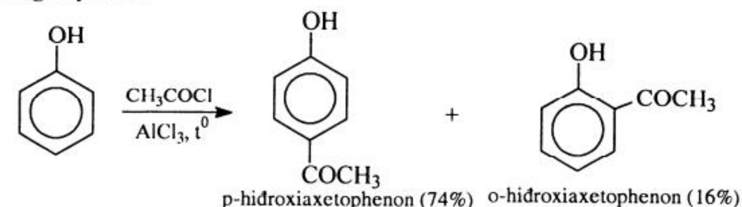
(màu vàng)
2,4,6-tetrabromxiclohexađienon

- *Tác dụng với HNO_3 đặc*



2,4,6-trinitrophenol

- *Phản ứng axyl hóa*

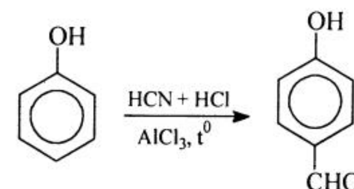


p-hiđroxiaxetophenon (74%) o-hiđroxiaxetophenon (16%)

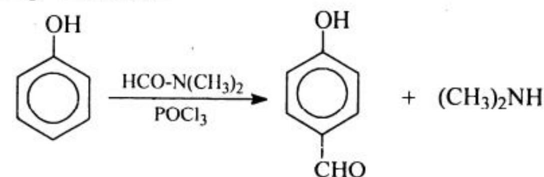
- *Phản ứng fomyl hóa*

Để gắn nhóm CHO vào nhân thơm của phenol người ta dùng các phương pháp sau đây:

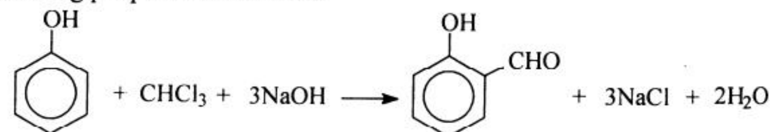
- Phương pháp Gattecman:



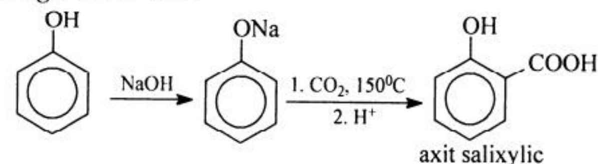
- Phương pháp Vinsmaiơ:



- Phương pháp Raimơ - Timan:



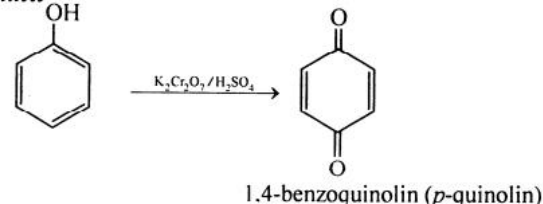
- *Phản ứng Konbe - Smit*



axit salixylic

c) Phản ứng oxi hóa - khử

- *Phản ứng oxi hóa*



1.4-benzoquinolin (*p*-quinolin)

- *Phản ứng khử*

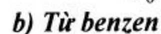
$$C_6H_5OH \xrightarrow[Ni,t^0]{3H_2} C_6H_{11}OH$$

xiclohexanol

5. Điều chế

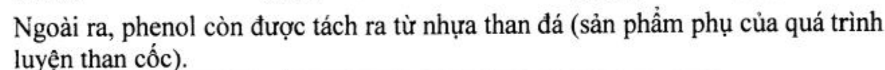
a) Từ clobenzen

$$C_6H_5Cl + 2NaOH\ (\text{đặc}) \xrightarrow{t^0, P_{cao}} C_6H_5ONa + NaCl + H_2O$$
$$C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH\downarrow + NaHCO_3$$



b) Từ benzen

$$\underset{\text{benzen}}{C_6H_6} \xrightarrow[H^+]{CH_2=CHCH_3} \underset{\text{cumen}}{C_6H_5CH(CH_3)_2} \xrightarrow[2)\ H_2SO_4]{1)\ O_2\ (kk)} \underset{\text{phenol}}{C_6H_5OH} + \underset{\text{axeton}}{CH_3COCH_3}$$



Ngoài ra, phenol còn được tách ra từ nhựa than đá (sản phẩm phụ của quá trình luyện than cốc).

B. PHƯƠNG PHÁP GIẢI NHANH CÁC DẠNG BÀI TẬP

DẠNG 1: HOÀN THÀNH SƠ ĐỒ CHUYỂN HÓA

Phương pháp: Nắm vững tính chất hóa học, các phương pháp điều chế dẫn xuất halogen, ancol và phenol.

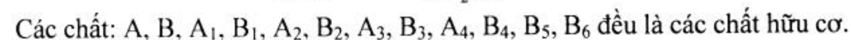
Ví dụ 1: Hoàn thành các phản ứng theo sơ chuyển hóa:

butan → A → A_1 → A_2 → A_3 → axeton

A_1 → A_4 → 1,4 -đibrombut-2-en

butan → B → B_1 → B_2 → B_3 → glixeryl trinitrat

B → B_4 $\xrightarrow[\text{ete khan}]{Mg}$ B_5 $\xrightarrow[2.\ H_2O/H^+]{1.\ CH_2-CH_2\ (O)}$ B_6 → isoamylaxetat



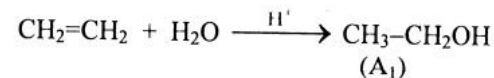
Các chất: A, B, A_1, B_1, A_2, B_2, A_3, B_3, A_4, B_4, B_5, B_6 đều là các chất hữu cơ.

Giải

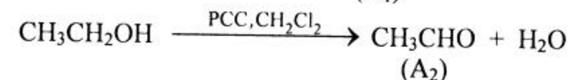
Các phương trình hóa học theo sơ đồ:

$$C_4H_{10} \xrightarrow{500-600^0C} \underset{(A)}{CH_2=CH_2} + C_2H_6$$

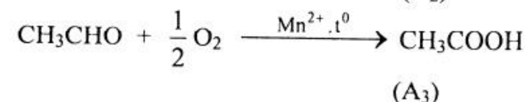




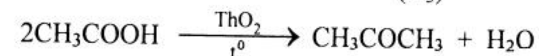
$$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{(A_1)}{CH_3-CH_2OH}$$



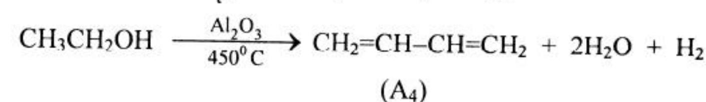
$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{PCC, CH_2Cl_2} \underset{(A_2)}{CH_3CHO} + H_2O$$



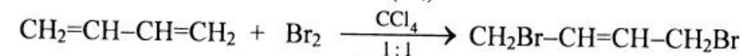
$$CH_3CHO + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Mn^{2+}, t^0} \underset{(A_3)}{CH_3COOH}$$



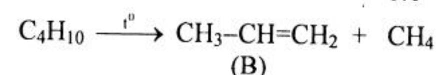
$$2CH_3COOH \xrightarrow[t^0]{ThO_2} CH_3COCH_3 + H_2O$$



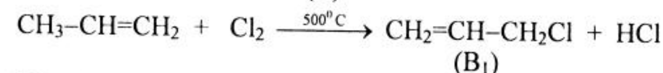
$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[450^0C]{Al_2O_3} \underset{(A_4)}{CH_2=CH-CH=CH_2} + 2H_2O + H_2$$



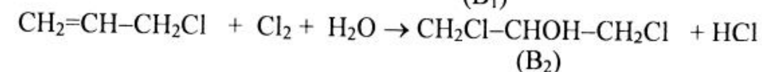
$$CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow[1:1]{CCl_4} CH_2Br-CH=CH-CH_2Br$$



$$C_4H_{10} \xrightarrow{t^0} \underset{(B)}{CH_3-CH=CH_2} + CH_4$$



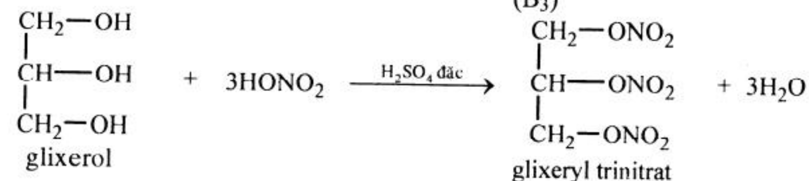
$$CH_3-CH=CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{500^0C} \underset{(B_1)}{CH_2=CH-CH_2Cl} + HCl$$



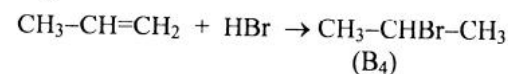
$$CH_2=CH-CH_2Cl + Cl_2 + H_2O \rightarrow \underset{(B_2)}{CH_2Cl-CHOH-CH_2Cl} + HCl$$



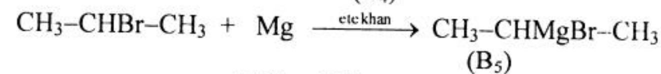
$$CH_2Cl-CHOH-CH_2Cl + 2NaOH \xrightarrow{t^0} \underset{(B_3)}{CH_2OH-CHOH-CH_2OH} + 2NaCl$$



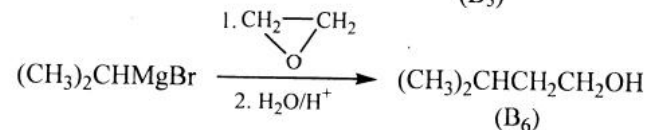
$$\underset{\text{glixerol}}{C_3H_5(OH)_3} + 3HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4\ \text{đặc}} \underset{\text{glixeryl trinitrat}}{C_3H_5(ONO_2)_3} + 3H_2O$$



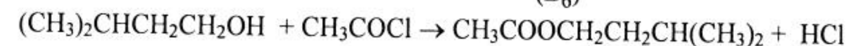
$$CH_3-CH=CH_2 + HBr \rightarrow \underset{(B_4)}{CH_3-CHBr-CH_3}$$



$$CH_3-CHBr-CH_3 + Mg \xrightarrow{\text{ete khan}} \underset{(B_5)}{CH_3-CHMgBr-CH_3}$$

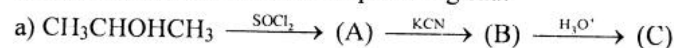


$$(CH_3)_2CHMgBr \xrightarrow[2.\ H_2O/H^+]{1.\ CH_2-CH_2\ (O)} \underset{(B_6)}{(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH}$$

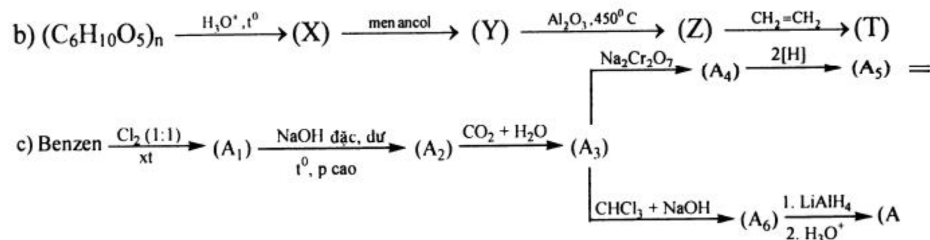


$$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH + CH_3COCl \rightarrow CH_3COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2 + HCl$$

Ví dụ 2: Hoàn thành các chuỗi phản ứng sau:

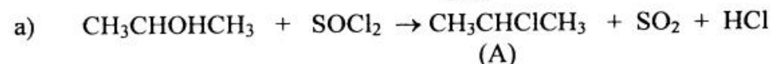


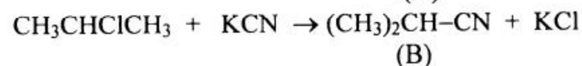
a) $CH_3CHOHCH_3 \xrightarrow{SOCl_2} (A) \xrightarrow{KCN} (B) \xrightarrow{H_3O^+} (C)$

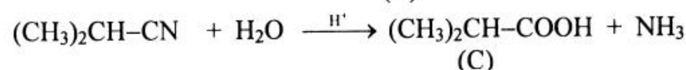


Giải

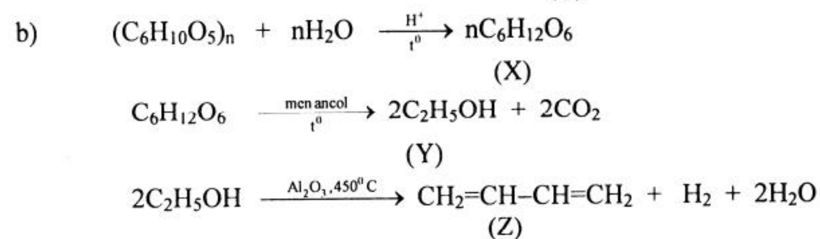
a)

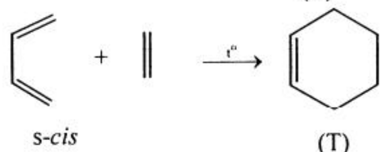




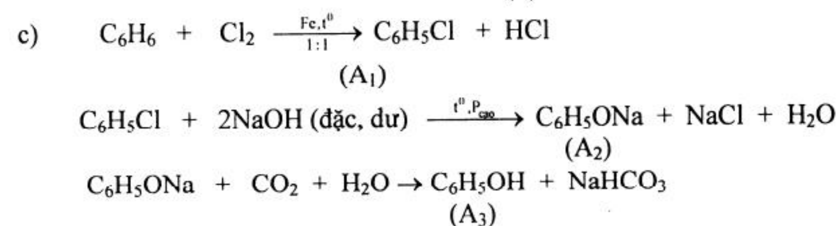


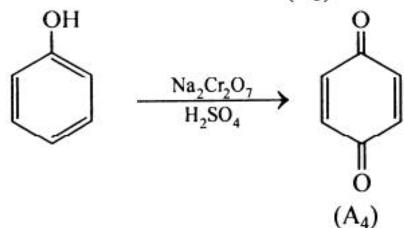
b)

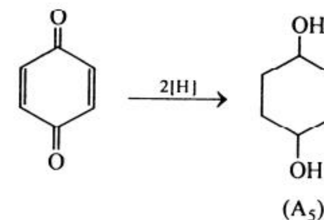


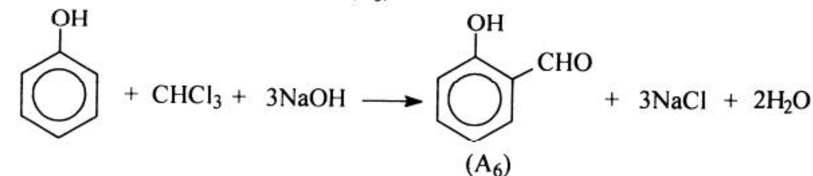


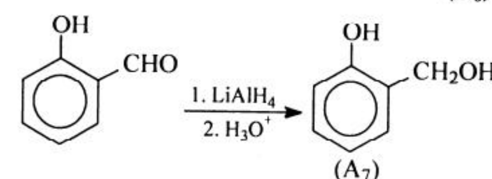
c)



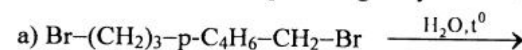


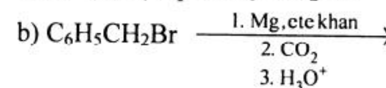


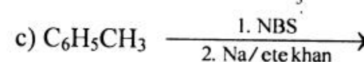


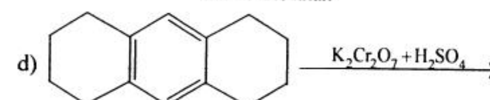


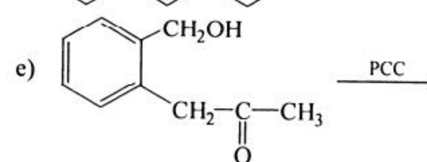
Ví dụ 3: Hoàn thành các phản ứng chuyển hóa sau:



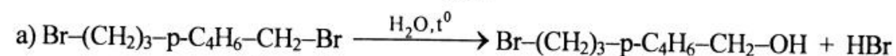


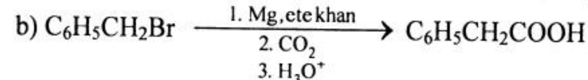


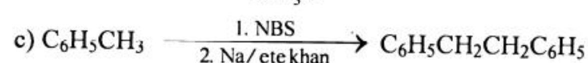


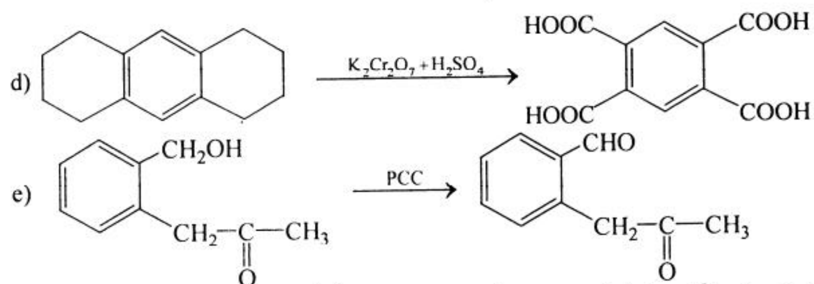


Giải

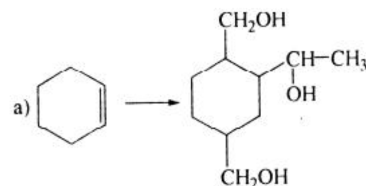


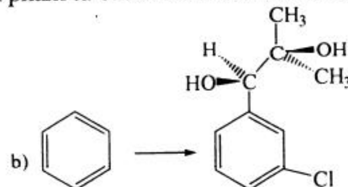




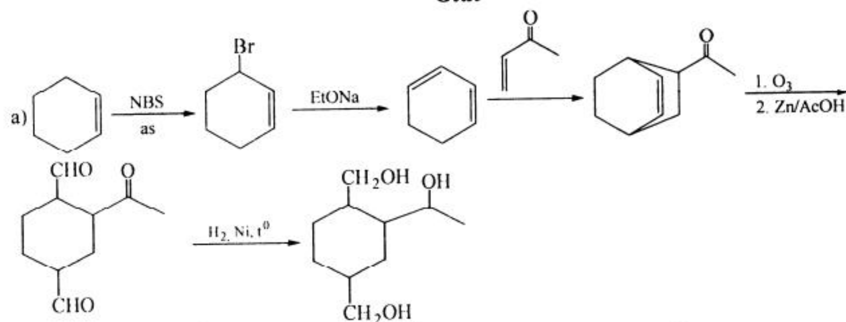


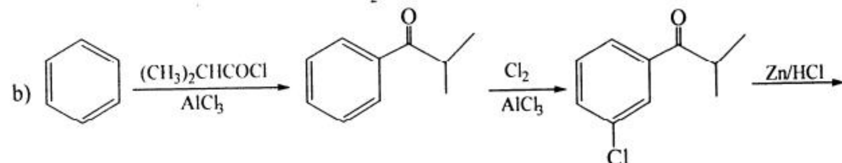
Ví dụ 4: Viết các phản ứng để tổng hợp sản phẩm từ các chất ban đầu cho dưới đây:

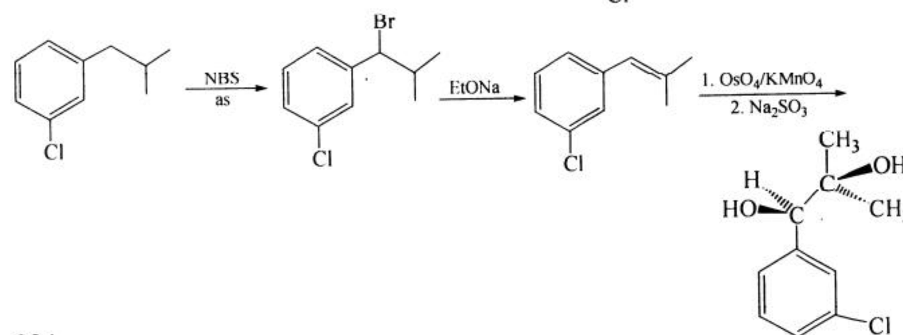




Giải



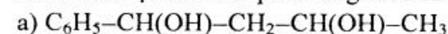




DẠNG 2: BÀI TẬP VỀ ĐIỀU CHẾ

Phương pháp: Nắm vững tính các phương pháp điều chế dẫn xuất halogen, ancol, phenol.

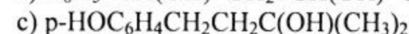
Ví dụ 1: Từ CH_4, các chất vô cơ và điều kiện cần thiết khác. Hãy viết phương trình hóa học của các phản ứng điều chế:



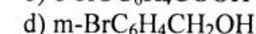
a) $C_6H_5-CH(OH)-CH_2-CH(OH)-CH_3$



b) o-HOC_6H_4COOH



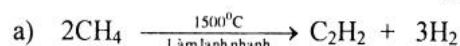
c) p-$HOC_6H_4CH_2CH_2C(OH)(CH_3)_2$



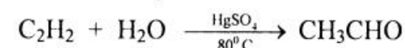
d) m-$BrC_6H_4CH_2OH$

Giải

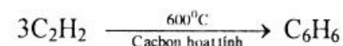
a)



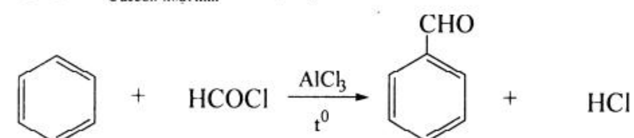
$$2CH_4 \xrightarrow[\text{Làm lạnh nhanh}]{1500^0C} C_2H_2 + 3H_2$$

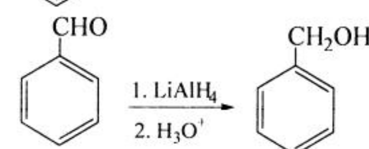


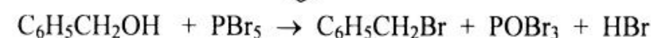
$$C_2H_2 + H_2O \xrightarrow[80^0C]{HgSO_4} CH_3CHO$$



$$3C_2H_2 \xrightarrow[\text{Cacbon hoạt tính}]{600^0C} C_6H_6$$



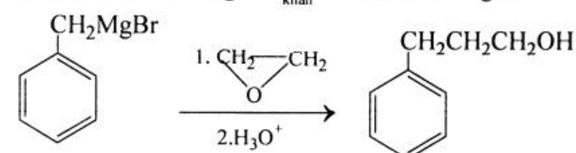




$$C_6H_5CH_2OH + PBr_5 \rightarrow C_6H_5CH_2Br + POBr_3 + HBr$$

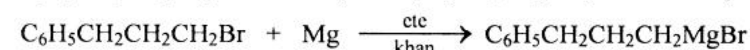


$$C_6H_5CH_2Br + Mg \xrightarrow[khan]{ete} C_6H_5CH_2MgBr$$

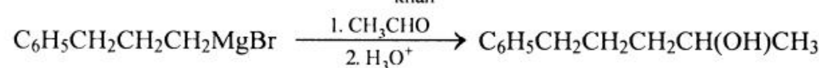




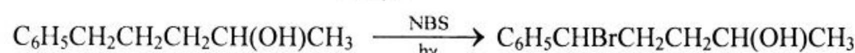
$$C_6H_5CH_2CH_2CH_2OH + PBr_5 \rightarrow C_6H_5CH_2CH_2CH_2Br + POBr_3 + HBr$$



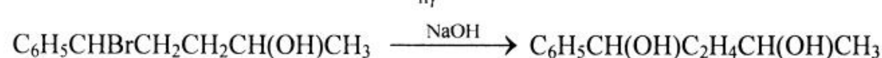
$$C_6H_5CH_2CH_2CH_2Br + Mg \xrightarrow[khan]{ete} C_6H_5CH_2CH_2CH_2MgBr$$



$$C_6H_5CH_2CH_2CH_2MgBr \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CH_3CHO} C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_3$$

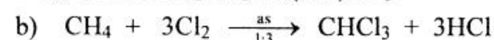


$$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_3 \xrightarrow[h\gamma]{NBS} C_6H_5CHBrCH_2CH_2CH(OH)CH_3$$

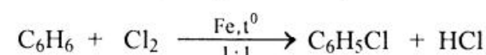


$$C_6H_5CHBrCH_2CH_2CH(OH)CH_3 \xrightarrow{NaOH} C_6H_5CH(OH)C_2H_4CH(OH)CH_3$$

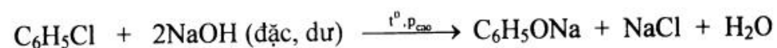
b)



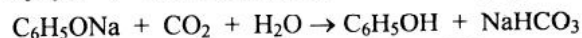
$$CH_4 + 3Cl_2 \xrightarrow[1:3]{as} CHCl_3 + 3HCl$$



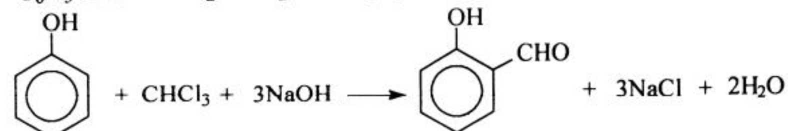
$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow[1:1]{Fe,t^0} C_6H_5Cl + HCl$$

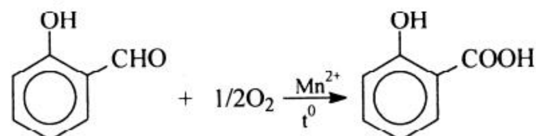


$$C_6H_5Cl + 2NaOH\ (\text{đặc, dư}) \xrightarrow{t^0, p_{cao}} C_6H_5ONa + NaCl + H_2O$$

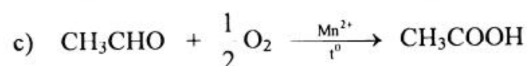


$$C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$$

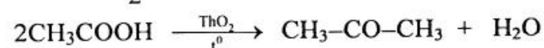




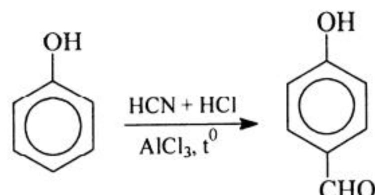
c)

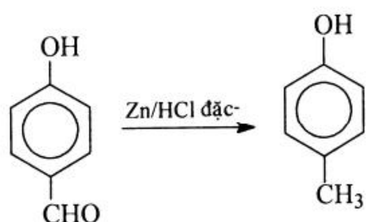


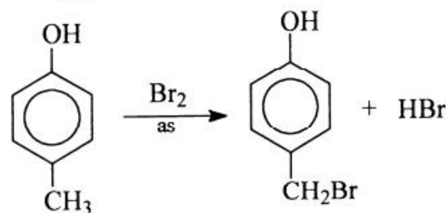
$$CH_3CHO + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[t^0]{Mn^{2+}} CH_3COOH$$

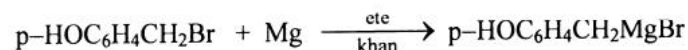


$$2CH_3COOH \xrightarrow[t^0]{ThO_2} CH_3{-}CO{-}CH_3 + H_2O$$

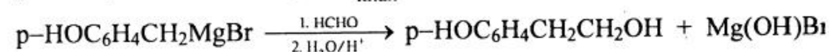




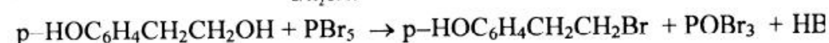




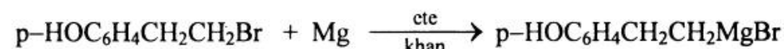
$$p{-}HOC_6H_4CH_2Br + Mg \xrightarrow[khan]{ete} p{-}HOC_6H_4CH_2MgBr$$



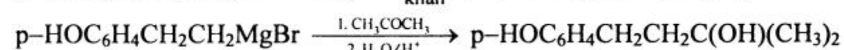
$$p{-}HOC_6H_4CH_2MgBr \xrightarrow[2.\ H_2O/H^+]{1.\ HCHO} p{-}HOC_6H_4CH_2CH_2OH + Mg(OH)Br$$



$$p{-}HOC_6H_4CH_2CH_2OH + PBr_5 \rightarrow p{-}HOC_6H_4CH_2CH_2Br + POBr_3 + HBr$$

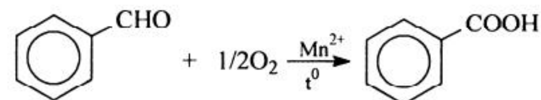


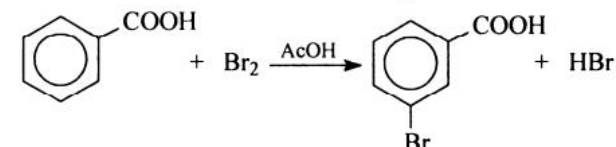
$$p{-}HOC_6H_4CH_2CH_2Br + Mg \xrightarrow[khan]{ete} p{-}HOC_6H_4CH_2CH_2MgBr$$

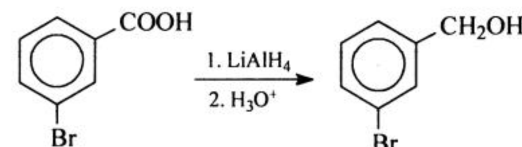


$$p{-}HOC_6H_4CH_2CH_2MgBr \xrightarrow[2.\ H_2O/H^+]{1.\ CH_3COCH_3} p{-}HOC_6H_4CH_2CH_2C(OH)(CH_3)_2$$

d)







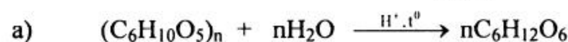
Ví dụ 2: Từ tinh bột, các chất vô cơ và điều kiện cần thiết có đủ. Hãy viết các phương trình hoá học điều chế:

a) Etylen glicol　　b) Ancol sec-pentylic

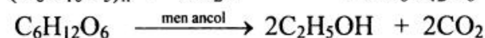
c) *trans* - ancol pent-3-en-2-ol　　d) Propan-1,2,3-triol

Giải

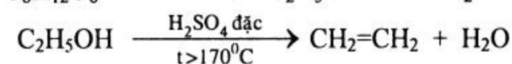
a)



$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H^+, t^0} nC_6H_{12}O_6$$



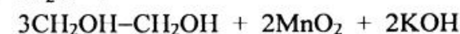
$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{men ancol}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$



$$C_2H_5OH \xrightarrow[t>170^0C]{H_2SO_4\ \text{đặc}} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$



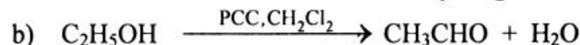
$$3CH_2{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow$$



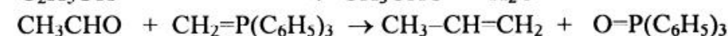
$$3CH_2OH{-}CH_2OH + 2MnO_2 + 2KOH$$

Etylen glicol

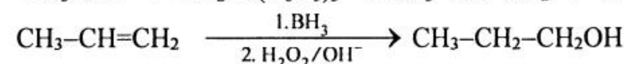
b)



$$C_2H_5OH \xrightarrow{PCC, CH_2Cl_2} CH_3CHO + H_2O$$



$$CH_3CHO + CH_2{=}P(C_6H_5)_3 \rightarrow CH_3{-}CH{=}CH_2 + O{=}P(C_6H_5)_3$$



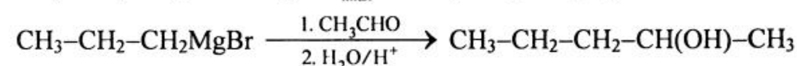
$$CH_3{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[2.\ H_2O_2/OH^-]{1.\ BH_3} CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH$$



$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH + PBr_5 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2Br + POBr_3 + HBr$$

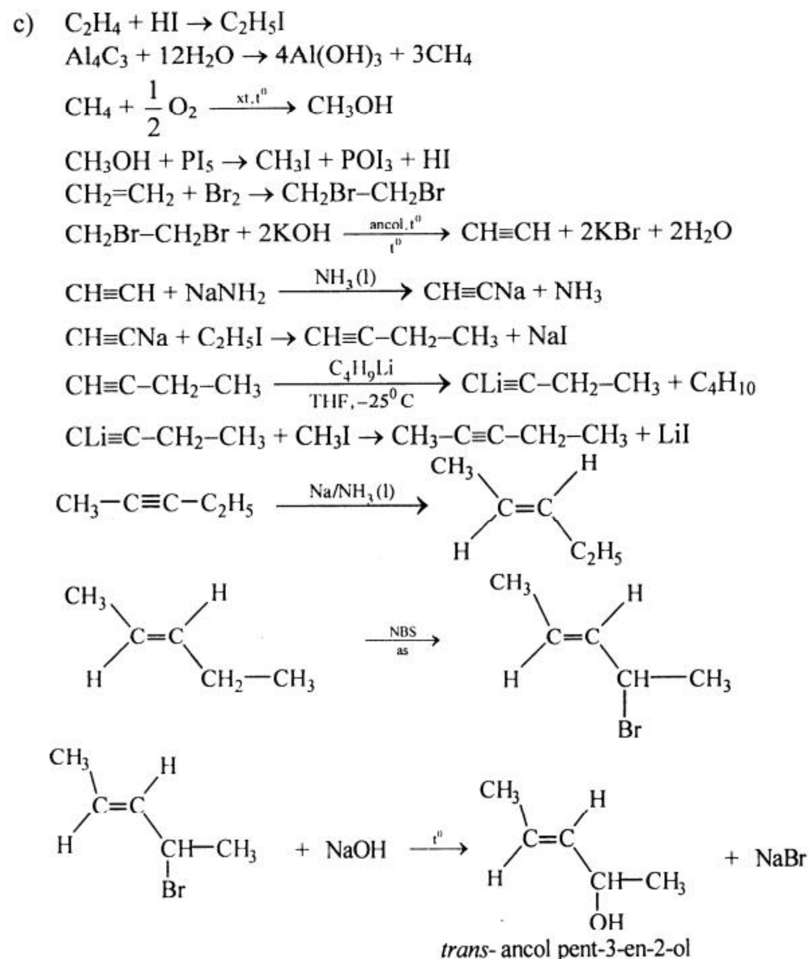


$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2Br + Mg \xrightarrow[khan]{ete} CH_3{-}CH_2{-}CH_2MgBr$$



$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2MgBr \xrightarrow[2.\ H_2O/H^+]{1.\ CH_3CHO} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_3$$

Ancol sec-pentylic



c) $C_2H_4 + HI \rightarrow C_2H_5I$

$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$

$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{xt,t^0} CH_3OH$

$CH_3OH + PI_5 \rightarrow CH_3I + POI_3 + HI$

$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br{-}CH_2Br$

$CH_2Br{-}CH_2Br + 2KOH \xrightarrow[t^0]{ancol,t^0} CH{\equiv}CH + 2KBr + 2H_2O$

$CH{\equiv}CH + NaNH_2 \xrightarrow{NH_3(l)} CH{\equiv}CNa + NH_3$

$CH{\equiv}CNa + C_2H_5I \rightarrow CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3 + NaI$

$CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[THF,-25^0C]{C_4H_9Li} CLi{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3 + C_4H_{10}$

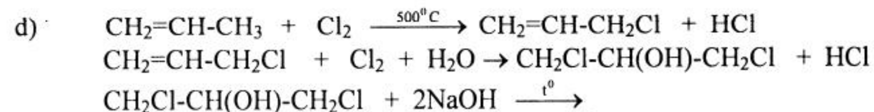
$CLi{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3 + CH_3I \rightarrow CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3 + LiI$

$CH_3{-}C{\equiv}C{-}C_2H_5 \xrightarrow{Na/NH_3(l)}$ (CH₃)(H)C=C(H)(C₂H₅)

$CH_3(H)C{=}C(H)CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[as]{NBS} CH_3(H)C{=}C(H){-}CH(Br){-}CH_3$

$CH_3(H)C{=}C(H){-}CH(Br){-}CH_3 + NaOH \xrightarrow{t^0} CH_3(H)C{=}C(H){-}CH(OH){-}CH_3 + NaBr$

trans- ancol pent-3-en-2-ol

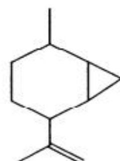


d) $CH_2{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{500^0C} CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HCl$

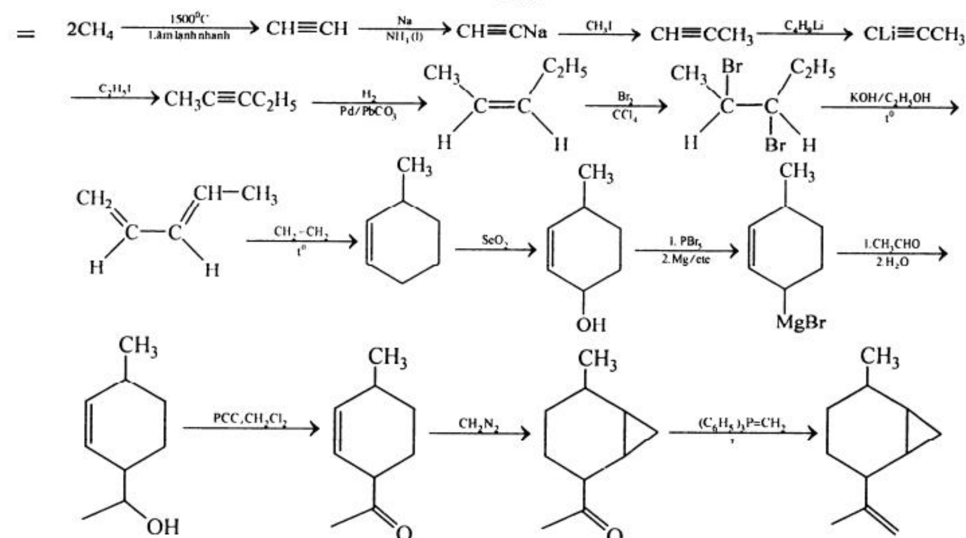
$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + Cl_2 + H_2O \rightarrow CH_2Cl{-}CH(OH){-}CH_2Cl + HCl$

$CH_2Cl{-}CH(OH){-}CH_2Cl + 2NaOH \xrightarrow{t^0} CH_2OH{-}CHOH{-}CH_2OH + 2NaCl$

Ví dụ 3: Từ CH_4, các hóa chất và điều kiện cần thiết khác. Hãy viết sơ đồ tổng hợp chất sau:



Giải



DẠNG 3: VIẾT CÔNG THỨC CẤU TẠO CÁC ĐỒNG PHÂN LÀ DẪN XUẤT HALOGEN, ANCOL, ETE VÀ PHENOL

Phương pháp: Sử dụng công thức tính độ bất bão hoà (Δ) để xác định tổng số liên kết π + vòng trong phân tử $C_xH_yO_z$.

$$\Delta = \frac{2x + 2 - y}{2}$$

- Viết công thức các đồng phân nhóm chức và đồng phân vị trí (nhóm chức, nối đôi, nối ba, nhánh, ...).
- Viết công thức các đồng hình học và quang học (nếu có).

Ví dụ 1: Viết công thức cấu tạo và gọi tên các đồng phân mạch hở, không nhánh có công thức phân tử $C_5H_{11}Cl$ và $C_5H_{12}O$.

Giải

• $C_5H_{11}Cl$: $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2Cl$: 1-clopentan
$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CHCl{-}CH_3$: 2-clopentan
$CH_3{-}CH_2{-}CHCl{-}CH_2{-}CH_3$: 3-clopentan

• $C_5H_{12}O$: $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$: pentanol
$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_3$: pentan-2-ol
$CH_3{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_2{-}CH_3$: pentan-3-ol
$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH_3$: metylbutylete
$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_3$: etylpropylete

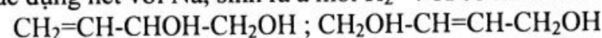
Ví dụ 2: Đốt cháy hoàn toàn 0,1 mol chất hữu cơ X mạch hở (chứa C, H, O) cần dùng vừa đủ 11,2 lít O_2 (đktc), sinh ra 8,96 lít CO_2 (đktc) và 7,2 gam H_2O.

a) Xác định công thức phân tử của hợp chất hữu cơ X.

b) Cho a mol X tác dụng hết với Na, sinh ra a mol H_2. Viết công thức cấu tạo thỏa mãn điều kiện trên của X.

Giải

a) $$C_xH_yO_z + (x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2})O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O$$



$$0,1 \rightarrow (x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}).0,1 \rightarrow 0,1x \rightarrow \frac{y}{2}.0,1$$

$$\Rightarrow x = \frac{0,4}{0,1} = 4 \;;\; y = \frac{2.0,4}{0,1} = 8 \;;\; n_{O_2} = (x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}).0,1 = 0,5 \Rightarrow z = 2$$

Vậy công thức của X là $C_4H_8O_2$

b) a mol X tác dụng hết với Na, sinh ra a mol $H_2 \Rightarrow$ X có hai nhóm OH

$CH_2=CH-CHOH-CH_2OH$; $CH_2OH-CH=CH-CH_2OH$

Ví dụ 3: Đốt cháy hoàn toàn m gam ancol X, sinh ra 6,72 lít CO_2 (đktc) và 7,2 gam H_2O. Viết công thức cấu tạo có thể có của X. Gọi tên.

Giải

$n_{CO_2} = 0,3\,mol < n_{H_2O} = 0,4\,mol \Rightarrow$ X là ancol no, mạch hở ($C_nH_{2n+2}O_x$)

$$n = \frac{n_{CO_2}}{n_{H_2O} - n_{CO_2}} = \frac{0,3}{0,4 - 0,3} = 3$$

Điều kiện: $1 \le x \le n = 3$

- $x = 1 \Rightarrow$ X : C_3H_7OH
  - $CH_3-CH_2-CH_2OH$: ancol propylic
  - $CH_3-CHOH-CH_3$: ancol isopropylic
- $x = 2 \Rightarrow$ X : $C_3H_6(OH)_2$
  - $CH_3-CHOH-CH_2OH$: propan-1,2-điol
  - $CH_2OH-CH_2-CH_2OH$: propan-1,3-điol
- $x = 3 \Rightarrow$ X : $C_3H_5(OH)_3$
  - $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$: propan-1,2,3-triol (hay glixerol)

Ví dụ 3: Ancol thơm X có chứa 78,688%C, 8,196%H, còn lại là oxi. Xác định công thức phân tử và viết công thức cấu tạo có thể có của X.

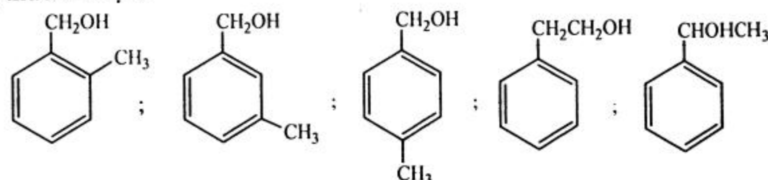
Giải

Đặt X là $C_xH_yO_z$. Ta có: %O = 100% -(%C + %H) = 13,116%

$$x : y : z = \frac{\%C}{12} : \frac{\%H}{1} : \frac{\%O}{16} = \frac{78,688}{12} : \frac{8,196}{1} : \frac{13,116}{16} = 8 : 10 : 1$$

Vậy X là C_8H_9OH

Công thức cấu tạo:



Ví dụ 4: Hợp chất hữu cơ A chứa 79,59 % C; 12,25 % H; còn lại là O chỉ chiếm một nguyên tử trong phân tử. Ozon phân A thu được $HOCH_2CH=O$; $CH_3[CH_2]_2COCH_3$ và $CH_3CH_2CO[CH_2]_2CH=O$. Nếu cho A tác dụng với brom theo tỉ lệ mol 1: 1 rồi mới ozon phân sản phẩm chính sinh ra thì chỉ thu được hai sản phẩm hữu cơ, trong số đó có một xeton. Đun nóng A với dung dịch axit dễ dàng thu được sản phẩm B có cùng công thức phân tử như A, song khi ozon phân B chỉ cho một sản phẩm hữu cơ duy nhất.

a) Xác định công thức cấu tạo và gọi tên A.

b) Tìm công thức cấu tạo của B và viết cơ chế phản ứng chuyển hoá A thành B.

Giải

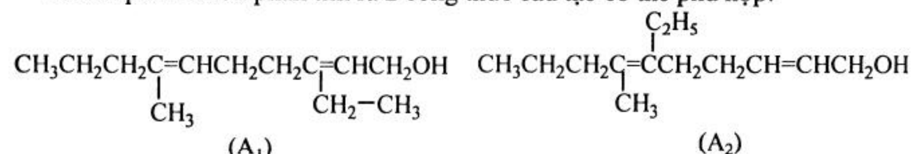
a) Đặt công thức tổng quát của A là $C_xH_yO_z$. Ta có:

%O = 100% - (79,59 % + 12,25 %) = 8,16 %

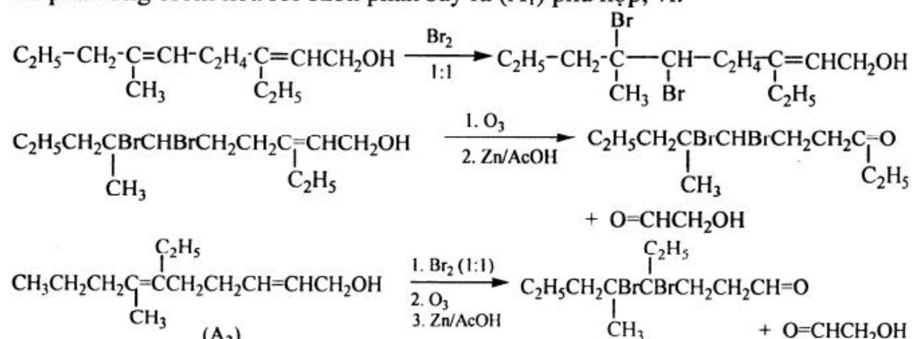
$$x : y : z = \frac{\%C}{12} : \frac{\%H}{1} : \frac{\%O}{16} = \frac{79,59}{12} : \frac{12,25}{1} : \frac{8,16}{16} = 13 : 24 : 1$$

$\Rightarrow$ A có công thức phân tử $C_{13}H_{24}O$.

Từ sản phẩm ozon phân tìm ra 2 công thức cấu tạo có thể phù hợp:

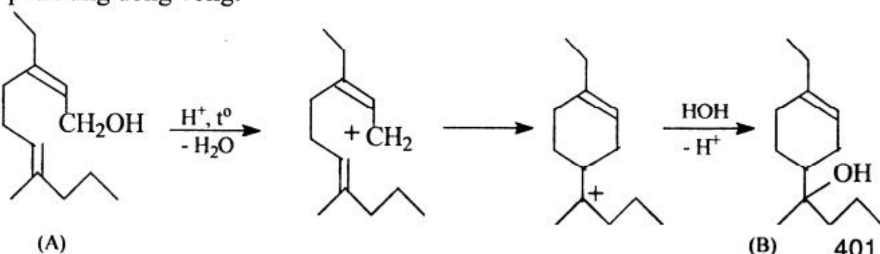


Từ phản ứng brom hoá rồi ozon phân suy ra (A_1) phù hợp, vì:



Tên của A: 3-etyl-7-metylđeca-2,6-đien-1-ol

b) B phải là hợp chất mạch vòng có chứa 1 nối đôi trong vòng. B sinh ra từ A do phản ứng đóng vòng:



DẠNG 4: BÀI TẬP VỀ NHẬN BIẾT

Phương pháp:

Bảng thuốc thử cho một số chất

Chất cần nhận biết	Thuốc thử	Hiện tượng	Phương trình hóa học minh hoạ
Ancol $R(OH)_x$	Na	Sủi bọt khí	$R(OH)_x + Na \rightarrow R(ONa)_x + \frac{x}{2}H_2\uparrow$
Ancol đa chức có hai nhóm OH ở cacbon cạnh nhau	$Cu(OH)_2$	Dung dịch màu xanh lam	CH_2-OH / $2CH-OH$ / CH_2-OH + $Cu(OH)_2$ → CH_2-OH / $CH-O-Cu-O-CH$ / $CH_2-O(H)$ … $(H)O-CH_2$ / $HO-CH_2$ + $2H_2O$
Phenol	dung dịch Br_2	Kết tủa màu trắng	$C_6H_5OH + 3Br_2 \rightarrow$ 2,4,6-tribromphenol (màu trắng) $\downarrow + 3HBr$

Ví dụ 1: Trình bày phương pháp hoá học để phân biệt các chất lỏng riêng biệt sau đựng trong các lọ mất nhãn:

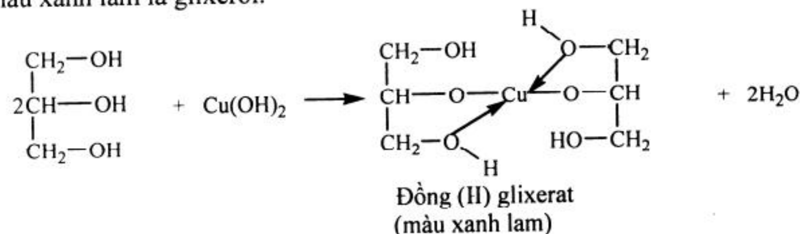
a) Ancol etylic, glixerol, axit axetic.

b) Phenol, stiren, ancol benzylic, butylmetylete.

Giải

a) Dùng quỳ tím nhận ra axit axetic vì làm quỳ tím hoá đỏ

Hai chất còn lại cho tác dụng lần lượt với $Cu(OH)_2$. Nếu tạo dung dịch phức màu xanh lam là glixerol.

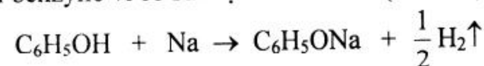


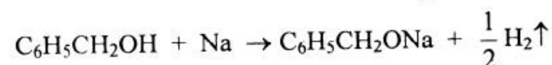
Đồng (II) glixerat
(màu xanh lam)

Chất còn lại là ancol etylic.

b) Dùng Na làm thuốc thử. Nhận ra:

• Phenol, ancol benzylic vì có sủi bọt khí thoát ra (nhóm 1).

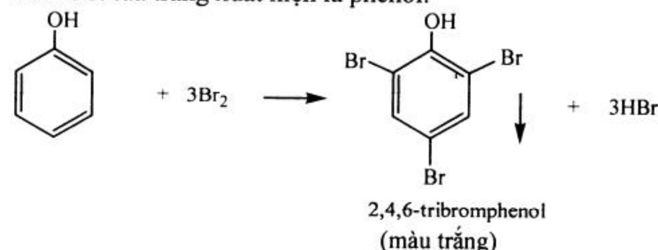




• Stiren, butylmetylete không có hiện tượng gì (nhóm 2).

Cho các chất trong nhóm 1 và 2 tác dụng lần lượt với dung dịch brom.

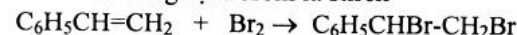
- Nhóm 1: Có kết tủa trắng xuất hiện là phenol.



2,4,6-tribromphenol
(màu trắng)

Chất còn lại là ancolbenzylic không có kết tủa trắng.

- Nhóm 2: Làm mất màu dung dịch brom là stiren



Chất còn lại là butylmetylete không hiện tượng gì.

Ví dụ 2: Trình bày phương pháp hoá học để phân biệt các lọ mất nhãn mỗi lọ đựng một trong các chất sau:

a) ancol propylic, ancol isopropylic, etylmetylete.

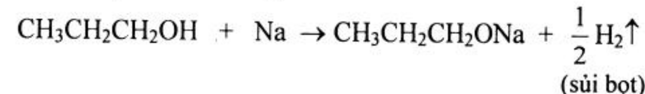
b) axit axetic, ancol etylic, 1,2-đicloetan.

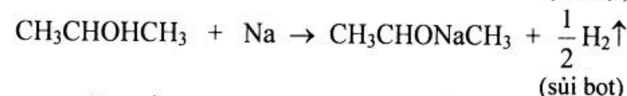
c) propan-1,3-điol, propan-1,2-điol.

Giải

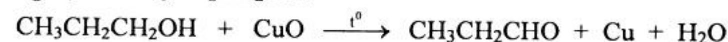
a) Dùng Na làm thuốc thử. Nhận ra etylmetylete vì không có hiện tượng gì.

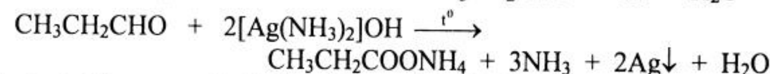
Hai chất còn lại đều có sủi bọt khí thoát ra.



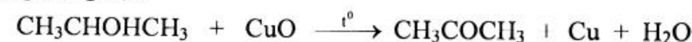


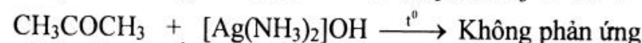
Oxi hoá mỗi chất bởi CuO nung nóng. Chất nào cho sản phẩm tham gia phản ứng tráng bạc là $CH_3CH_2CH_2OH$.





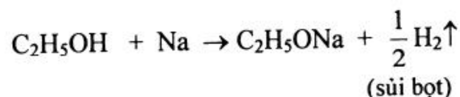
Chất còn lại là propan-2-ol. Sản phẩm oxi hoá bởi CuO nung nóng không có phản ứng tráng bạc.





b) Dùng quỳ tím làm thuốc thử. Nếu có hiện tượng quỳ tím hoá đỏ là axit axetic.

Hai chất còn lại cho tác dụng lần lượt với Na. Nhận ra ancol etylic vì có sủi bọt khí thoát ra.

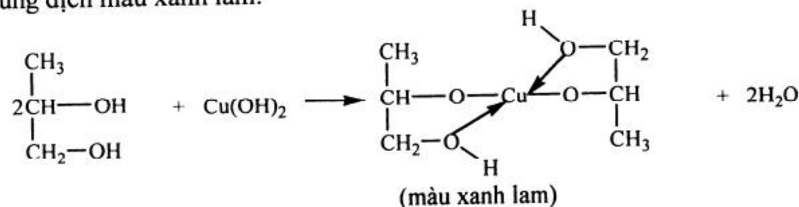


$$C_2H_5OH + Na \rightarrow C_2H_5ONa + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$

(sủi bọt)

Chất còn lại là 1,2-đicloetan không hiện tượng gì.

c) Dùng $Cu(OH)_2$ làm thuốc thử. Nhận ra propan-1,2-điol vì hoà tan $Cu(OH)_2$ tạ dung dịch màu xanh lam.

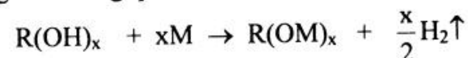


(màu xanh lam)

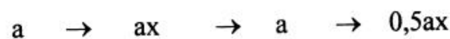
Chất còn lại là propan-1,3-điol không hoà tan $Cu(OH)_2$.

DẠNG 5: BÀI TẬP VỀ PHẢN ỨNG ANCOL VỚI KIM LOẠI KIỀM

Phương trình tổng quát:

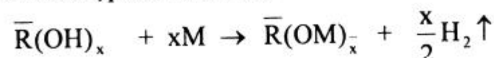


$$R(OH)_x + xM \rightarrow R(OM)_x + \frac{x}{2}H_2\uparrow$$



$$a \rightarrow ax \rightarrow a \rightarrow 0{,}5ax$$

Nếu là hỗn hợp các ancol thì:



$$\overline{R}(OH)_{\overline{x}} + xM \rightarrow \overline{R}(OM)_{\overline{x}} + \frac{x}{2}H_2\uparrow$$



$$a \rightarrow ax \rightarrow a \rightarrow a\frac{x}{2}$$

$$\Rightarrow n_{H_2} = \frac{ax}{2} = \frac{x}{2}.n_{ancol}$$

+) $x = 1 \rightarrow n_{H_2} = \frac{1}{2}n_{ancol}$

+) $x = 2 \rightarrow n_{H_2} = n_{ancol}$

- Nếu tính được $n_{H_2} = \frac{1}{2}n_{ancol}$ thì đó là các ancol đơn chức
- Nếu tính $n_{H_2} = n_{ancol}$ thì có hai khả năng:

+) Các ancol đều là ancol hai chức.

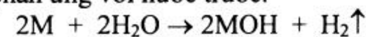
+) Trong hỗn hợp có ancol đơn chức và ancol có từ 3 nhóm chức trở lên

- Chất rắn thu được sau phản ứng tối đa gồm $\overline{R}(ONa)_{\overline{x}}$, M. Do vậy để tính mol H_2 ta sử dụng định luật bảo toàn khối lượng:

$$m_{ancol} + m_M\ bđ = m_{chất\ rắn\ sau\ phản\ ứng} + m_{H_2}$$

$$\Rightarrow n_{H_2} = \frac{m_{ancol} + m_M - m_{CR}}{2}$$

- Nếu cho dung dịch ancol trong nước tác dụng với kim loại kiềm thì kim loại kiềm sẽ phản ứng với nước trước.



$$2M + 2H_2O \rightarrow 2MOH + H_2\uparrow$$

Nếu H_2O hết, M còn thì M phản ứng tiếp với ancol

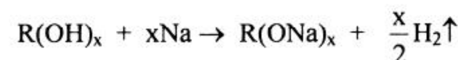
- Độ của ancol: $\frac{V_{ancol\ nguyên\ chất}}{V_{dung\ dịch\ ancol}}.100$

Ví dụ 1: Cho 6,4 gam dung dịch ancol X có nồng độ 71,875% tác dụng với lượng dư Na thu được 2,8 lít H_2 (đktc). Xác định công thức của X.

Giải

$$m_{ancol} = \frac{6{,}4.71{,}875}{100} = 4{,}6gam;\ m_{H_2O} = 6{,}4 - 4{,}6 = 1{,}8\ gam$$

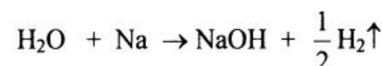
$$\Rightarrow n_{H_2O} = \frac{1{,}8}{18} = 0{,}1mol$$



$$R(OH)_x + xNa \rightarrow R(ONa)_x + \frac{x}{2}H_2\uparrow$$



$$a \rightarrow a\frac{x}{2}$$



$$H_2O + Na \rightarrow NaOH + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$



$$0{,}1 \rightarrow 0{,}05$$

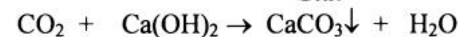
$$\Rightarrow n_{H_2} = 0{,}5ax + 0{,}05 = 0{,}125 \Rightarrow ax = 0{,}15\ (1)$$

$$\Rightarrow m_{ancol} = (R + 17x)a = 4{,}6 \Rightarrow Ra = 2{,}05\ (2)$$

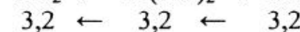
Từ (1) và (2) $\Rightarrow R = \frac{41}{3}x \Rightarrow x = 3$ và $R = 41\ (C_3H_5-) \Rightarrow$ X là $C_3H_5(OH)_3$

Ví dụ 2: Ancol etylic (d = 0,8 gam/ml) được điều chế từ tinh bột bằng phương pháp lên men với hiệu suất toàn bộ quá trình 80%. Hấp thụ toàn bộ lượng CO_2 sinh ra khi lên men tinh bột vào 4 lít dung dịch $Ca(OH)_2$ 1M thì thu được 320 gam kết tủa, lọc bỏ kết tủa, đun nóng dung dịch thu được thấy xuất hiện thêm kết tủa. Tính thể tích ancol etylic 46^0 thu được.

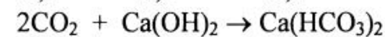
Giải



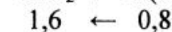
$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$



$$3{,}2 \leftarrow 3{,}2 \leftarrow 3{,}2$$

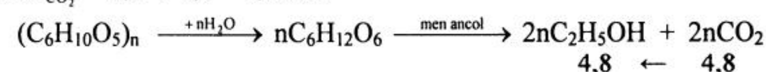


$$2CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$



$$1{,}6 \leftarrow 0{,}8$$

$$\Rightarrow \Sigma_{CO_2} = 3{,}2 + 1{,}6 = 4{,}8\ mol$$



$$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow{+nH_2O} nC_6H_{12}O_6 \xrightarrow{men\ ancol} 2nC_2H_5OH + 2nCO_2$$

$$4{,}8 \leftarrow 4{,}8$$

$$\Rightarrow V_{C_2H_5OH} = \frac{4{,}8.46}{0{,}8} = 276\ ml$$

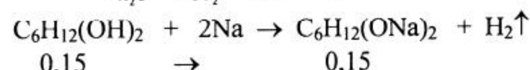
$\Rightarrow$ Thể tích ancol etylic 46^0 là: $\dfrac{276.100}{46} = 600\,ml = 0,6\,lít$

Ví dụ 3: Đốt cháy hoàn toàn m gam hỗn hợp X gồm hai ancol hai chức thuộc cùng dãy đồng đẳng, thu được 39,6 gam CO_2 và 18,9 gam H_2O. Nếu khi cho m gam X tác dụng vừa đủ với Na thì thu được bao nhiêu gam chất rắn?

Giải

$n_{H_2O} = \dfrac{18,9}{18} = 1,05\,mol > n_{CO_2} = \dfrac{39,6}{44} = 0,9\,mol \Rightarrow$ X gồm hai ancol no, hai chức, mạch hở cùng dãy đồng đẳng.

$$\bar{n} = \frac{n_{CO_2}}{n_{H_2O} - n_{CO_2}} = \frac{0,9}{1,05-0,9} = 6\ (C_6H_{14}O_2)$$



$$C_6H_{12}(OH)_2 + 2Na \rightarrow C_6H_{12}(ONa)_2 + H_2\uparrow$$
$$0,15 \rightarrow 0,15$$

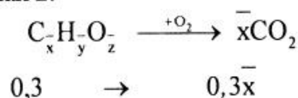
$\Rightarrow m_{CR} = 162.0,15 = 24,3$ gam

Ví dụ 4: Chia m gam hỗn hợp X gồm một ancol và một axit thành 3 phần bằng nhau. Phần 1 tác dụng hết với Na dư thu được 0,15 mol H_2. Đốt cháy hoàn toàn phần 2 thu được 0,9 mol CO_2. Đun phần 3 với dung dịch H_2SO_4 đặc thì thu được este Y có công thức phân tử $C_5H_{10}O_2$ không có khả năng tham gia phản ứng tráng bạc. Tính giá trị của m.

Giải

$C_5H_{10}O_2$ $\Delta = 1 \Rightarrow$ Ancol và axit ban đầu đều no, đơn chức, mạch hở.

- Phần 1: $n_X = 2n_{H_2} = 0,3$ mol
- Phần 2:



$$C_{\bar{x}}H_{\bar{y}}O_{\bar{z}} \xrightarrow{+O_2} \bar{x}CO_2$$
$$0,3 \rightarrow 0,3\bar{x}$$

$\Rightarrow n_{CO_2} = 0,3\bar{x} = 0,9 \Rightarrow \bar{x} = 3 \Rightarrow$ Phải có 1 chất có 4C trong phân tử, chất còn lại có 1C trong phân tử. Do Y không tham gia phản ứng nên axit không thể là HCOOH

$\Rightarrow$ Phân tử axit có 4 nguyên tử C (C_3H_7COOH) $\Rightarrow$ Ancol còn lại CH_3OH. Gọi a, b lần lượt là số mol C_3H_7COOH và CH_3OH trong mỗi phần.

Ta có:

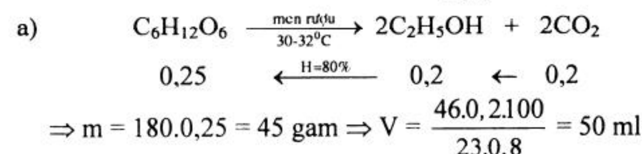
$$\begin{cases} a + b = 0,3 \\ 4a + b = 0,9 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0,2\,mol \\ b = 0,1\,mol \end{cases} \Rightarrow m = 3(88.0,2 + 32.0,1) = 62,4 \text{ gam}$$

Ví dụ 5: Lên men m gam glucozơ với hiệu suất 80% thu được 4,48 lít CO_2 (đktc) và V ml rượu etylic 23^0.

a) Tính giá trị của m và V. Biết rượu etylic có $D = 0,8$ gam/cm^3.

b) Nếu cho V ml rượu etylic 23^0 tác dụng hết với Na thì thu được bao nhiêu lít khí H_2 (đktc)? Biết khối lượng riêng của nước là 1 gam/cm^3.

Giải

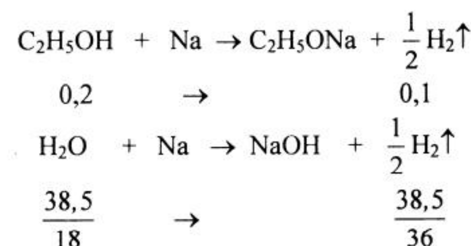


a) $$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[30\text{-}32^0C]{\text{men rượu}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$
$$0,25 \xleftarrow{H=80\%} 0,2 \leftarrow 0,2$$

$\Rightarrow m = 180.0,25 = 45$ gam $\Rightarrow V = \dfrac{46.0,2.100}{23.0,8} = 50$ ml

b) Trong 50ml dung dịch rượu etylic 23^0 có 11,5ml C_2H_5OH và 38,5ml H_2O

$\Rightarrow n_{H_2O} = \dfrac{38,5}{18}$ mol

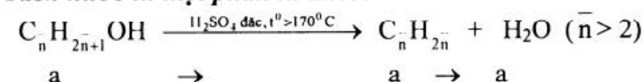


$$C_2H_5OH + Na \rightarrow C_2H_5ONa + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$
$$0,2 \rightarrow 0,1$$
$$H_2O + Na \rightarrow NaOH + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$
$$\frac{38,5}{18} \rightarrow \frac{38,5}{36}$$

$\Rightarrow V_{H_2} = (0,1 + \dfrac{38,5}{36}).22,4 = 26,195$ lít

DẠNG 6: BÀI TẬP VỀ PHẢN ỨNG TÁCH NƯỚC

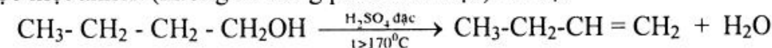
a) Tách nước từ một phân tử ancol



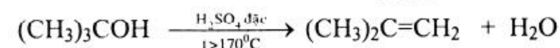
$$C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+1}OH \xrightarrow{H_2SO_4\text{ đặc}, t^0 > 170^0C} C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}} + H_2O\ (\bar{n} > 2)$$
$$a \rightarrow a \rightarrow a$$

$\Rightarrow n_{ancol} = n_{anken} = n_{H_2O}$

- Nếu bài toán cho tách nước hoàn toàn hỗn hợp các ancol thu được các anken tương ứng thì đó là các ancol no, đơn chức ($C \geq 2$)
- Nếu tách nước hai ancol thu được hai anken đồng đẳng liên tiếp (không kể đồng phân hình học) thì hai ancol ban đầu là hai ancol no, đơn chức kế tiếp trong dãy đồng đẳng.
- Số mol CO_2 sinh ra do đốt cháy anken cũng là số mol CO_2 sinh ra do đốt cháy ancol vì số nguyên tử cacbon không thay đổi.
- Tách nước ancol bậc I và ancol có trục đối xứng đi qua nhóm OH thì thu được một anken (không kể đồng phân hình học). *Ví dụ:*

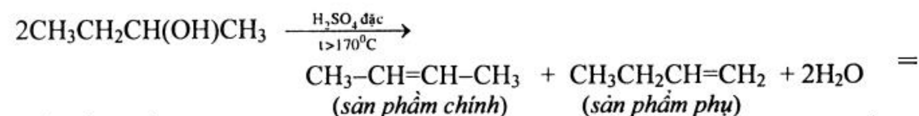


$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH \xrightarrow[t>170^0C]{H_2SO_4\text{ đặc}} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH = CH_2 + H_2O$$



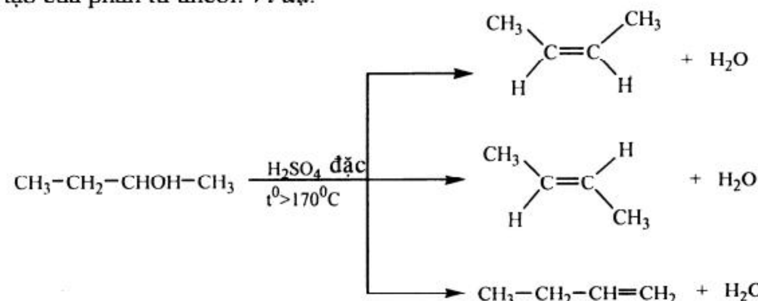
$$(CH_3)_3COH \xrightarrow[t>170^0C]{H_2SO_4\text{ đặc}} (CH_3)_2C{=}CH_2 + H_2O$$

Các ancol còn lại khi tách nước thường cho hai anken (không kể đồng phân hình học) trong đó sản phẩm chính tuân theo quy tắc Zai - xép: *Nhóm -OH tách ra cùng với nguyên tử H của cacbon lân cận có bậc cao hơn sẽ tạo ra sản phẩm chính.*

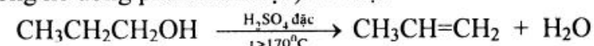


$$2CH_3CH_2CH(OH)CH_3 \xrightarrow[t>170^0C]{H_2SO_4\text{ đặc}} \underset{(\textit{sản phẩm chính})}{CH_3\text{–}CH\text{=}CH\text{–}CH_3} + \underset{(\textit{sản phẩm phụ})}{CH_3CH_2CH\text{=}CH_2} + 2H_2O$$

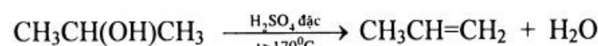
Nếu kể cả đồng phân hình học thì có thể thu được 3 hoặc 4 anken tùy theo cấu tạo của phân tử ancol. *Ví dụ:*



• Hai ancol đồng phân (cùng C) khi tách nước cũng có thể chỉ cho 1 anken (không kể đồng phân hình học). *Ví dụ:*



$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[t>170^0C]{H_2SO_4\text{ đặc}} CH_3CH\text{=}CH_2 + H_2O$$



$$CH_3CH(OH)CH_3 \xrightarrow[t>170^0C]{H_2SO_4\text{ đặc}} CH_3CH\text{=}CH_2 + H_2O$$

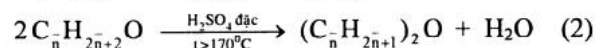
Ví dụ 1: Một hỗn hợp A gồm hai ancol có khối lượng 16,6 gam đun với dung dịch H_2SO_4 đậm đặc thu được hỗn hợp B gồm hai olefin đồng đẳng liên tiếp, 3 ete và 2 ancol dư có khối lượng bằng 13 gam. Đốt cháy hoàn toàn 13 gam hỗn hợp B ở trên thu được 0,8 mol CO_2 và 0,9 mol H_2O. Tìm công thức phân tử và % (theo số mol) của mỗi ancol trong hỗn hợp.

Giải

Theo giả thiết ⇒ A gồm hai ancol no, đơn chức, mạch hở đồng đẳng liên tiếp ($C \geq 2$)



$$C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2}O \xrightarrow[t>170^0C]{H_2SO_4\text{ đặc}} C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}} + H_2O \quad (1)$$



$$2C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2}O \xrightarrow[t>170^0C]{H_2SO_4\text{ đặc}} (C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+1})_2O + H_2O \quad (2)$$

B gồm $C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}}$, $(C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+1})_2O$ và $C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2}O$ còn

Từ (1) và (2) ⇒ $n_{H_2O} = \dfrac{16,6-13}{18} = 0,2\,mol$

$$n_{CO_2}(A) = n_{CO_2}(B) = 0,8\,mol;\ n_{H_2O}(A) = n_{H_2O}(B) + 0,2 = 1,1\ mol$$

$$\Rightarrow \bar{n} = \frac{n_{CO_2}}{n_{H_2O} - n_{CO_2}} = \frac{0,8}{1,1-0,8} = 2,667$$

⇒ $n_1 = 2$ (C_2H_5OH) < 2,667 < $n_2 = 3$ (C_3H_7OH)

Gọi a, b lần lượt là số mol của C_2H_5OH và C_3H_7OH chứa trong 16,6 gam hỗn hợp. Ta có hệ:

$$\begin{cases} 2a + 3b = 0,8 \\ 46a + 60b = 16,6 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0,1 \\ b = 0,2 \end{cases}$$

Phần trăm số mol của mỗi chất trong A là

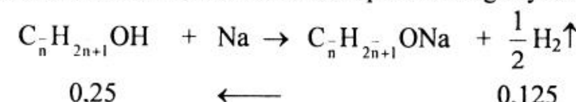
$$\%n_{C_2H_5OH} = \frac{0,1}{0,1+0,2} = 33,33\%$$

$$\%n_{C_3H_7OH} = \frac{0,2}{0,1+0,2} = 66,67\%$$

Ví dụ 2: Tách nước hoàn toàn m gam hỗn hợp X gồm hai ancol thu được hai anken. Đốt cháy hoàn toàn hai anken này rồi cho toàn bộ sản phẩm cháy vào bình đựng dung dịch nước vôi trong dư, thấy khối lượng dung dịch này giảm 22,8 gam. Mặt khác, nếu cho m gam X ở trên tác dụng với Na dư thì thu được 2,8 lít H_2 (đktc). Tìm công thức của ancol có khối lượng mol nhỏ hơn.

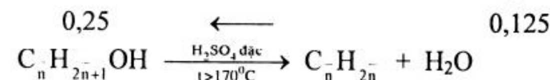
Giải

Tách nước hoàn toàn hai ancol ⇒ thu được hai anken, đồng đẳng liên tiếp ⇒ hai ancol ban đầu là hai ancol no, đơn chức liên tiếp nhau trong dãy đồng đẳng ($C \geq 2$)



$$C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+1}OH + Na \rightarrow C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+1}ONa + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$

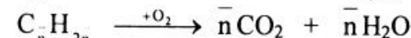
0,25 ⟵ 0,125



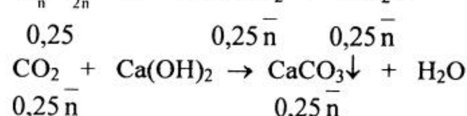
$$C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+1}OH \xrightarrow[t>170^0C]{H_2SO_4\text{ đặc}} C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}} + H_2O$$



0,25 0,25



$$C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}} \xrightarrow{+O_2} \bar{n}CO_2 + \bar{n}H_2O$$



0,25 $0,25\bar{n}$ $0,25\bar{n}$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

$0,25\bar{n}$ $0,25\bar{n}$

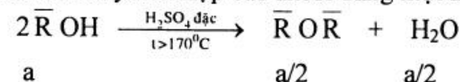
⇒ m_{dd} giảm $= m_{\text{kết tủa}} - (m_{CO_2} + m_{H_2O})$ hấp thụ

⇒ $22,8 = 100.0,25\bar{n} - (44+18).0,25\bar{n} \Rightarrow \bar{n} = 2,4$

⇒ Có 1 ancol là C_2H_5OH

b) Tách nước từ hai phân tử ancol

• Nếu bài toán cho tách nước một hỗn hợp gồm n ancol đơn chức (giả sử các ancol tham gia phản ứng với cùng một hiệu suất) khi đó để đơn giản khi tính toán ta nên thay hỗn hợp các ancol bằng một ancol trung bình $\bar{R}OH$.



$$2\bar{R}OH \xrightarrow[t>170^0C]{H_2SO_4\text{ đặc}} \bar{R}O\bar{R} + H_2O$$



a a/2 a/2

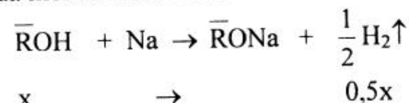
$$\Rightarrow n_{ete} = n_{H_2O} = \frac{1}{2}n_{ancol}\ \text{phản ứng} = \frac{m_{ancol} - m_{ete}}{18}$$

- Số ete thu được khi tách n phân tử ancol là $\frac{n(n+1)}{2}$ trong đó có n ete đối xứng
- Nếu bài toán cho các ete có số mol bằng nhau thì suy ra các ancol cũng có s mol bằng nhau.
- Vì ancol và ete có số nguyên tử cacbon bằng nhau nên số mol CO_2 sinh ra kl đốt ancol bằng số mol CO_2 sinh ra khi đốt ete.
- Nếu cho hỗn hợp thu được sau phản ứng tác dụng với Na thì ancol dư (nếu c và H_2O có phản ứng còn ete không phản ứng vì không có nhóm OH.

Ví dụ 1: Cho 3,55 gam hỗn hợp X gồm hai ancol đơn chức X_1, X_2 (X_2 nhiều hc X_1 một nguyên tử cacbon) tác dụng hết với 3,45 gam Na, thu được 6,9 ga chất rắn. Đun nóng 3,55 gam X trên với H_2SO_4 đặc ở 140^0C tạo thành 1,23 gam hỗn hợp ba ete. Hoá hơi hoàn toàn hỗn hợp ba ete trên thu được thể tí hơi bằng thể tích của 0,665 gam N_2 (trong cùng điều kiện, nhiệt độ, áp suấ Tính hiệu suất tạo ete của X_1, X_2.

Giải

Đặt công thức chung của mỗi ancol là $\overline{R}OH$



$$\overline{R}OH + Na \rightarrow \overline{R}ONa + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$
$$x \qquad \rightarrow \qquad 0,5x$$

Theo định luật bảo toàn khối lượng:

$$3,55 + 3,45 = 6,9 + 2.0,5x \Rightarrow x = 0,1 \text{ mol}$$

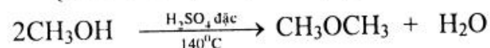
$$\Rightarrow \overline{M} = \overline{R} + 17 = \frac{3,55}{0,1} = 35,5 \Rightarrow \overline{R} = 18,5$$

$$\Rightarrow R_1 = 15\ (CH_3OH) < \overline{R} = 18,5 < R_2 = 29\ (C_2H_5OH)$$

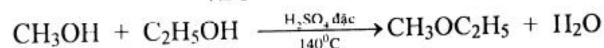
Vậy X_1 là CH_3OH và X_2 là C_2H_5OH

Gọi x_1, x_2 là số mol ban đầu của CH_3OH và C_2H_5OH. Ta có hệ:

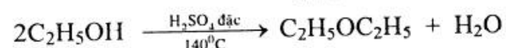
$$\begin{cases} x_1 + x_2 = 0,1 \\ 32x_1 + 46x_2 = 3,55 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_1 = 0,075 \\ x_2 = 0,025 \end{cases}$$



$$2CH_3OH \xrightarrow[140^0C]{H_2SO_4\ đặc} CH_3OCH_3 + H_2O$$



$$CH_3OH + C_2H_5OH \xrightarrow[140^0C]{H_2SO_4\ đặc} CH_3OC_2H_5 + H_2O$$



$$2C_2H_5OH \xrightarrow[140^0C]{H_2SO_4\ đặc} C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$

$$n_{H_2O} = n_{ete} = \frac{0,665}{28} = 0,02375 \text{ mol}$$

$\Rightarrow n_{ancol}$ phản ứng $= 2.0,02375 = 0,0475$ mol

$\Rightarrow m_{ancol}$ phản ứng $= m_{ete} + m_{H_2O} = 1,2325 + 18.0,02375 = 1,66$ gam

Gọi a, b lần lượt là số mol của ancol CH_3OH và C_2H_5OH phản ứng. Ta có:

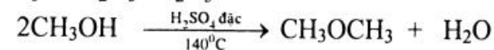
$$\begin{cases} a + b = 0,0475 \\ 32a + 46b = 1,66 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0,0375 \\ b = 0,01 \end{cases}$$

Hiệu suất tạo ete của CH_3OH là: $\frac{0,0375}{0,075}.100\% = 50\%$

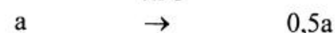
Hiệu suất tạo ete của C_2H_5OH là: $\frac{0,01}{0,025}.100\% = 40\%$

Cũng có thể giải theo cách khác như sau:

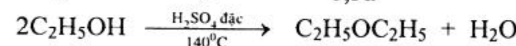
Vì $CH_3OC_2H_5 = \frac{1}{2}CH_3OCH_3 + \frac{1}{2}C_2H_5OH$ nên có thể coi chỉ thu được CH_3OCH_3 và $C_2H_5OC_2H_5$.



$$2CH_3OH \xrightarrow[140^0C]{H_2SO_4\ đặc} CH_3OCH_3 + H_2O$$



$$a \qquad \rightarrow \qquad 0,5a$$



$$2C_2H_5OH \xrightarrow[140^0C]{H_2SO_4\ đặc} C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$



$$b \qquad \rightarrow \qquad 0,5b$$

Ta có hệ: $\begin{cases} 0,5a + 0,5b = 0,02375 \\ 46.0,5a + 74.0,5b = 1,2325 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0,0375 \\ b = 0,01 \end{cases}$

$$H_{CH_3OH} = \frac{0,0375}{0,075}.100\% = 50\%$$

$$H_{C_2H_5OH} = \frac{0,01}{0,025}.100\% = 40\%$$

Ví dụ 2: Hỗn hợp X gồm hai ancol đơn chức, mạch hở thuộc cùng dãy đồng đẳng và 3 ete tạo ra từ hai ancol đó. Đốt cháy hoàn toàn m gam X cần vừa đủ V lít O_2 (đktc), thu được 0,81 mol CO_2 và 0,99 mol H_2O. Tính giá trị của m và V.

Giải

$n_{CO_2} = 0,81(mol) < n_{H_2O} = 0,99(mol)$

$\Rightarrow$ X gồm các ancol và ete no, đơn chức ($C_{\overline{n}}H_{2\overline{n}+2}O$)

$$\Rightarrow n_X = n_{H_2O} - n_{CO_2} = 0,99 - 0,81 = 0,18(mol) \Rightarrow \overline{n} = \frac{n_{CO_2}}{n_X} = \frac{0,81}{0,18} = 4,5$$

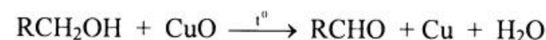
$\Rightarrow m = (14.4,5 + 18).0,18 = 14,58$ gam ;

$n_{O_2} = 1,5n_{CO_2} = 1,215(mol) \Rightarrow V = 1,215.22,4 = 27,216$ lít

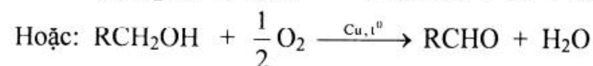
DẠNG 7: BÀI TẬP VỀ PHẢN ỨNG OXI HÓA

a) Oxi hoá không hoàn toàn bởi CuO hoặc O_2 (xt: Cu) nung nóng

- *Ancol bậc I $\rightarrow$ Anđehit*

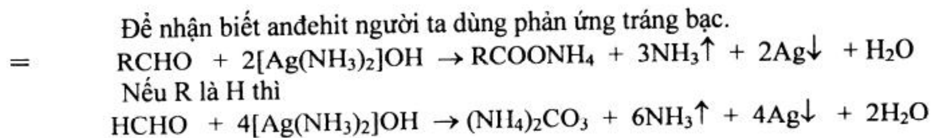


$$RCH_2OH + CuO \xrightarrow{t^0} RCHO + Cu + H_2O$$



Hoặc: $RCH_2OH + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Cu,\ t^0} RCHO + H_2O$

Để nhận biết anđehit người ta dùng phản ứng tráng bạc.

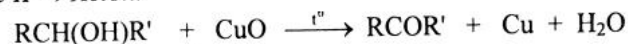


$RCHO + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow RCOONH_4 + 3NH_3\uparrow + 2Ag\downarrow + H_2O$

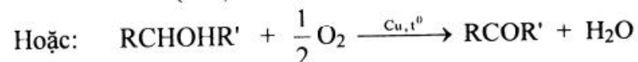
Nếu R là H thì

$HCHO + 4[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 6NH_3\uparrow + 4Ag\downarrow + 2H_2O$

• *Ancol bậc II → Xeton.*



$$RCH(OH)R' + CuO \xrightarrow{t^0} RCOR' + Cu + H_2O$$

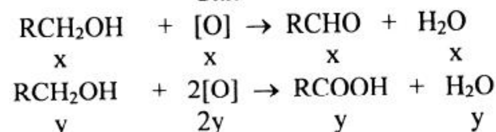


Hoặc: $RCHOHR' + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Cu,\ t^0} RCOR' + H_2O$

Xeton không phản ứng với dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3.

Ví dụ 1: Oxi hóa không hoàn toàn 4,48 gam một ancol đơn chức X bởi oxi (có xúc tác) thu được 6,4 gam hỗn hợp Y gồm anđehit, axit, ancol dư và nước. Chia Y làm 2 phần bằng nhau. Phần 1 tác dụng hết với dung dịch $AgNO_3$ dư trong NH_3, thu được 19,44 gam Ag. Phần 2 tác dụng vừa đủ với Na thu được m gam chất rắn. Tính giá trị của m.

Giải



$$\begin{array}{lllllll} RCH_2OH & + & [O] & \rightarrow & RCHO & + & H_2O \\ x & & x & & x & & x \\ RCH_2OH & + & 2[O] & \rightarrow & RCOOH & + & H_2O \\ y & & 2y & & y & & y \end{array}$$

$\Rightarrow n_O = x + 2y = \dfrac{6,4 - 4,48}{16} = 0,12$ (1)

• Phần 1: Xét hai trường hợp:

- Nếu $R \neq H \Rightarrow n_{Ag} = 2n_{RCHO} = x = 0,18$ mol

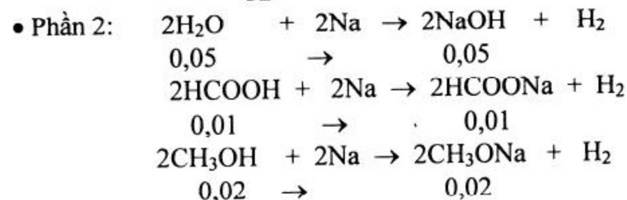
$\Rightarrow M_{ancol} < \dfrac{4,48}{0,18} = 24,88$ (loại)

- Vậy R là $H \Rightarrow n_{Ag} = 4n_{HCHO} + 2n_{HCOOH} = 2x + y = 0,18$ (2)

Từ (1) và (2) ⇒ x = 0,08 mol và y = 0,02 mol

$\Rightarrow n_{CH_3OH}$ còn $= \dfrac{4,48}{32} - x - y = 0,04$ mol ; $n_{H_2O} = (x + y) = 0,1$ mol

• Phần 2:

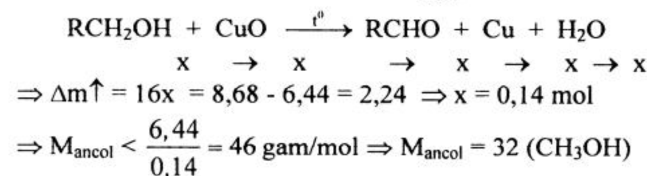


$$\begin{array}{lllll} 2H_2O & + 2Na & \rightarrow & 2NaOH & + H_2 \\ 0,05 & & \rightarrow & 0,05 & \\ 2HCOOH & + 2Na & \rightarrow & 2HCOONa & + H_2 \\ 0,01 & & \rightarrow & 0,01 & \\ 2CH_3OH & + 2Na & \rightarrow & 2CH_3ONa & + H_2 \\ 0,02 & & \rightarrow & 0,02 & \end{array}$$

$\Rightarrow m = 40.0,05 + 68.0,01 + 54.0,02 = 376$ gam

Ví dụ 2: Cho 6,44 gam một ancol đơn chức phản ứng với CuO nung nóng, thu được 8,68 gam hỗn hợp X gồm anđehit, nước và ancol dư. Cho toàn bộ X tác dụng với lượng dư dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3, kết thúc các phản ứng thu được m gam Ag. Tính giá trị của m.

Giải



$$\begin{array}{lllllllll} RCH_2OH & + CuO & \xrightarrow{t^0} & RCHO & + & Cu & + & H_2O & \\ x & \rightarrow x & & \rightarrow x & \rightarrow & x & \rightarrow & x & \end{array}$$

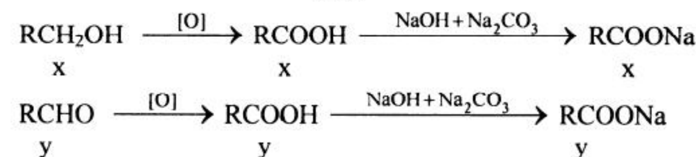
$\Rightarrow \Delta m\uparrow = 16x = 8,68 - 6,44 = 2,24 \Rightarrow x = 0,14$ mol

$\Rightarrow M_{ancol} < \dfrac{6,44}{0,14} = 46$ gam/mol $\Rightarrow M_{ancol} = 32$ (CH_3OH)

$\Rightarrow n_{Ag} = 4n_{HCHO} = 4x = 0,56$ mol $\Rightarrow m = 108.0,56 = 60,48$ gam

Ví dụ 3: Oxi hóa 26,6 gam hỗn hợp X gồm một ancol đơn chức và một anđehit đơn chức, thu được một axit hữu cơ duy nhất (hiệu suất phản ứng là 100%). Cho toàn bộ lượng axit này tác dụng với 100 gam dung dịch chứa NaOH 4% và Na_2CO_3 26,5% thì thu được dung dịch chỉ chứa một muối của axit hữu cơ. Tính phần trăm khối lượng của ancol trong X.

Giải



$$\begin{array}{lll} RCH_2OH \xrightarrow{[O]} & RCOOH \xrightarrow{NaOH + Na_2CO_3} & RCOONa \\ x & x & x \\ RCHO \xrightarrow{[O]} & RCOOH \xrightarrow{NaOH + Na_2CO_3} & RCOONa \\ y & y & y \end{array}$$

Theo BTNT ta có:

$x + y = n_{NaOH} + 2n_{Na_2CO_3} = 0,6$ (1)

$\Rightarrow \overline{M}_X = \dfrac{26,6}{0,6} = 44,33 \Rightarrow R + 29 < 44,33 < R + 31 \Rightarrow 13,33 < R < 15,33$

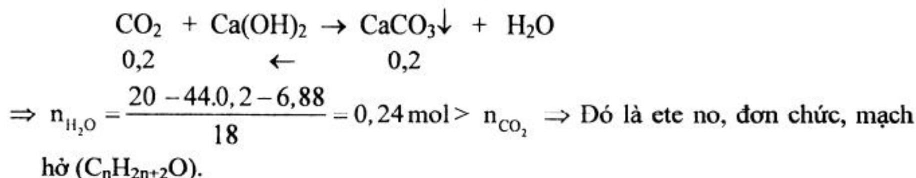
$\Rightarrow R = 15$ (CH_3-) $\Rightarrow m_X = 46x + 44y = 26,6$ (2)

Giải hệ (1) và (2) ta được: x = 0,1 mol và y = 0,5 mol

$\Rightarrow \%m_{C_2H_5OH} = \dfrac{0,1.46.100\%}{26,6} = 17,29\%$

Ví dụ 4: Đốt cháy hoàn toàn một ete được tạo bởi 2 ancol đơn chức X, Y (Y mạch nhánh) rồi cho sản phẩm cháy hấp thụ hết vào nước vôi trong dư thì thu được 20 gam kết tủa và khối lượng dung dịch sau phản ứng giảm 6,88 gam so với khối lượng nước vôi trong ban đầu. Xác định công phân tử của X và Y.

Giải



$$\begin{array}{lllll} CO_2 & + Ca(OH)_2 & \rightarrow & CaCO_3\downarrow & + H_2O \\ 0,2 & & \leftarrow & 0,2 & \end{array}$$

$\Rightarrow n_{H_2O} = \dfrac{20 - 44.0,2 - 6,88}{18} = 0,24 \text{ mol} > n_{CO_2} \Rightarrow$ Đó là ete no, đơn chức, mạch hở ($C_nH_{2n+2}O$).

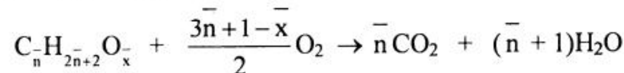
$$n = \frac{n_{CO_2}}{n_{H_2O} - n_{CO_2}} = \frac{0,2}{0,24 - 0,2} = 5\ (C_5H_{12}O)$$

Vì phân tử Y có mạch phân nhánh nên trong phân tử Y có C ≥ 4. Do tổng số nguyên tử C của phân tử X và Y là 5 nên suy ra công thức phân tử của X là CH_3OH (M = 32) và Y là C_4H_9OH.

Ví dụ 5: Đốt cháy hoàn toàn hỗn hợp hai ancol no, mạch hở X, Y (phân tử Y nhiều hơn phân tử X một nguyên tử cacbon) cần dùng vừa đủ 1,05 mol O_2, thu được 0,75 mol CO_2 và 18,9 gam H_2O. Xác định công thức phân thử của X và Y.

Giải

$$n_{hh\,ancol} = n_{H_2O} - n_{CO_2} = 0,3\,mol$$



$$C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2}O_{\bar{x}} + \frac{3\bar{n}+1-\bar{x}}{2}O_2 \rightarrow \bar{n}CO_2 + (\bar{n}+1)H_2O$$

$$0,3 \rightarrow \frac{3\bar{n}+1-\bar{x}}{2}.0,3 \rightarrow 0,3\bar{n}$$

$$\Rightarrow \bar{n} = \frac{n_{CO_2}}{n_{hh\,ancol}} = \frac{0,75}{0,3} = 2,5 \Rightarrow n_1 = 2 < \bar{n} = 2,5 < n_2 = 3$$

Do $\frac{n_1 + n_2}{2} = \bar{n}$ nên hai ancol có số mol bằng nhau.

$$\Rightarrow n_{O_2} = \frac{3\bar{n}+1-\bar{x}}{2}.0,3 = 1,05 \Rightarrow \bar{x} = 1,5 = \frac{x_1+x_2}{2} \Rightarrow x_1 + x_2 = 3 \Rightarrow x_1 = 1$$

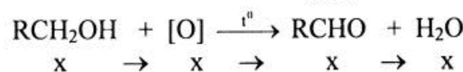
và $x_2 = 2$ hoặc $x_1 = 2$ và $x_2 = 1$.

Bài toán có bốn cặp nghiệm:

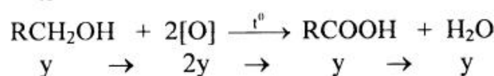
C_2H_5OH và $CH_3CH(OH)CH_2OH$ hoặc C_2H_5OH và $CH_2(OH)CH_2CH_2OH$ hoặc $C_2H_4(OH)_2$ và $CH_3CH_2CH_2OH$ hoặc $C_2H_4(OH)_2$ và $CH_3CH(OH)CH_3$.

Ví dụ 6: Oxi hóa không hoàn toàn 5,06 gam một ancol đơn chức X thu được 6,66 gam hỗn hợp sản phẩm Y gồm anđehit, axit cacboxylic, ancol dư và nước. Nếu cho một nửa hỗn hợp Y tác dụng với $NaHCO_3$ dư thì khi kết thúc phản ứng thu được 0,015 mol CO_2, còn nếu cho một nửa hỗn hợp Y còn lại tác dụng vừa đủ với Na thì thu được 3,99 gam chất rắn Z. Xác định công thức phân tử và tính hiệu suất oxi hóa ancol X.

Giải



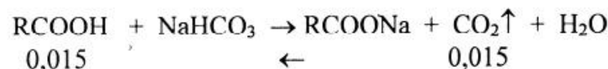
$$RCH_2OH + [O] \xrightarrow{t^o} RCHO + H_2O$$
$$x \rightarrow x \rightarrow x \rightarrow x$$



$$RCH_2OH + 2[O] \xrightarrow{t^o} RCOOH + H_2O$$
$$y \rightarrow 2y \rightarrow y \rightarrow y$$

$$\Rightarrow n_O = x + 2y = 0,1$$

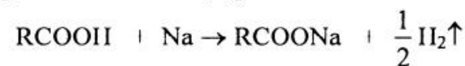
$\frac{1}{2}$Y + $NaHCO_3$: Chỉ có axit phản ứng.



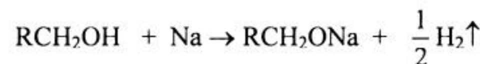
$$RCOOH + NaHCO_3 \rightarrow RCOONa + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$0,015 \leftarrow 0,015$$

$$\Rightarrow y = 0,03\,mol \Rightarrow x = 0,04\,mol \Rightarrow n_{H_2O} = 0,07\,mol$$

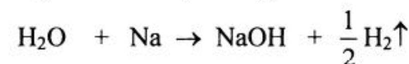
Để đơn giản ta cho Y tác dụng vừa đủ với Na thu được 7,98 gam chất rắn Z.



$$RCOOH + Na \rightarrow RCOONa + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$
$$0,03 \rightarrow 0,03$$



$$RCH_2OH + Na \rightarrow RCH_2ONa + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$
$$z \rightarrow z$$



$$H_2O + Na \rightarrow NaOH + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$
$$0,07 \rightarrow 0,07$$

$$\Rightarrow m_Y - m_{RCHO} = m_Z - 22(z + 0,03 + 0,07)$$

$$\Rightarrow 6,66 - m_{RCHO} = 7,98 - 22(z + 0,1)$$

$$\Rightarrow m_{RCHO} = 0,88 + 22z \Rightarrow R + 29 = \frac{0,88+22z}{0,04} = 550z + 22 \Rightarrow R = 550z - 7$$

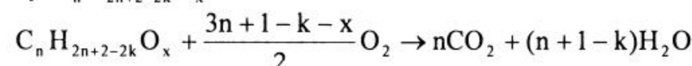
Mặt khác: $R + 31 = \frac{5,06}{0,07+z} \Rightarrow 550z - 7 + 31 = \frac{5,06}{0,07+z} \Rightarrow z = 0,04\,mol$

$$\Rightarrow M_{ancol} = \frac{5,06}{0,11} = 46\ (C_2H_5OH)$$

Hiệu suất oxi hóa X là: $H = \frac{0,07.100\%}{0,11} = 63,63\%$

b) Phản ứng cháy

Đặt công thức tổng quát của ancol là $C_nH_{2n+2-2k-x}(OH)_x$ $(1 \le x \le n,\ k \ge 0)$ hay $C_nH_{2n+2-2k}O_x$



$$C_nH_{2n+2-2k}O_x + \frac{3n+1-k-x}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1-k)H_2O$$

$$a \qquad \frac{3n+1-k-x}{2}a \qquad na \qquad (n+1-k)a$$

Nếu tính được:

- $n_{H_2O} > n_{CO_2} \Leftrightarrow na + (1-k)a > an \Leftrightarrow k < 1 \rightarrow k = 0$

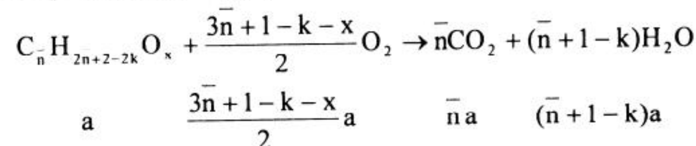
$\Rightarrow$ Ancol no đơn chức hay đa chức mạch hở $C_nH_{2n+2}O_x$ $(1 \le x \le n)$

$$\Rightarrow n_{ancol} = a = n_{H_2O} - n_{CO_2} \text{ và } n = \frac{n_{CO_2}}{n_{H_2O} - n_{CO_2}}$$

- $n_{O_2} = 1,5\,n_{CO_2} \Leftrightarrow \frac{3n+1-k-x}{2}a = 1,5na \Leftrightarrow k + x = 1 \Leftrightarrow k = 0$ và $x = 1$

$\Rightarrow$ Ancol no, đơn chức, mạch hở $C_nH_{2n+2}O$ $(1 \le n)$

• Nếu bài toán cho đốt cháy hoàn toàn hỗn hợp gồm hai hay nhiều ancol cùng dãy đồng đẳng thì ta nên thay hỗn hợp các ancol bằng một công thức tương đương $C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2-2k-x}(OH)_x$ $(\bar{n} > 1; k \geq 0; x \geq 1)$



$$C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2-2k}O_x + \frac{3\bar{n}+1-k-x}{2}O_2 \rightarrow \bar{n}CO_2 + (\bar{n}+1-k)H_2O$$

$$a \qquad \frac{3\bar{n}+1-k-x}{2}a \qquad \bar{n}a \qquad (\bar{n}+1-k)a$$

Tương tự như trên ta có kết luận:

• $n_{H_2O} > n_{CO_2} \Leftrightarrow k = 0 \Rightarrow$ Đó là các ancol no đơn chức hay đa chức mạch hở $C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2}O_x$

$$n_X = a = n_{H_2O} - n_{CO_2};\ \bar{n} = \frac{n_{CO_2}}{n_{H_2O} - n_{CO_2}}$$

• $n_{O_2} = 1,5\, n_{CO_2} \Leftrightarrow k = 0$ và $x = 1 \Rightarrow$ Đó là các ancol no, đơn chức, mạch hở $C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2}O$

• Nếu là đốt cháy hỗn hợp các ancol không cùng dãy đồng đẳng thì có thể đặt công thức chung là $C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2-2\bar{k}-\bar{x}}(OH)_{\bar{x}}$ hay $C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2-2\bar{k}}O_{\bar{x}}$ $(\bar{n} > 1; \bar{k} \geq 0; \bar{x} \geq 1$

• Nếu tính được $\bar{n} = \bar{x} \Rightarrow$ Số nhóm nguyên tử cacbon và số nhóm OH trong phân tử ancol bằng nhau. Mỗi nguyên tử cacbon trong ancol chỉ liên kết với một nhóm OH nên chỉ có thể là CH_3OH, $C_2H_4(OH)_2$, $C_3H_5(OH)_3$, ...

• Trường hợp hỗn hợp hai ancol thì khi $\bar{n} = \bar{x} \Rightarrow$ Hai ancol đó là CH_3OH và $C_2H_4(OH)_2$ hoặc $C_2H_4(OH)_2$ và $C_3H_5(OH)_3$ hoặc CH_3OH và $C_3H_5(OH)_3$, ...

• Đốt cháy hỗn hợp gồm ancol hoặc ete X và anken Y thu được

+) $n_{CO_2} < n_{H_2O}$ thì X là hợp chất no, mạch hở ($C_nH_{2n+2}O_x$).

$$x = n_{H_2O} - n_{CO_2}$$

$$n = \frac{n_{CO_2}(X)}{x} < \frac{n_{CO_2}}{n_{H_2O} - n_{CO_2}}$$

Lưu ý: Với ancol thì $x \leq n$ còn ete thì $x < n + 1$

+) $n_{O_2} = 1,5n_{CO_2}$ thì X là hợp chất no, đơn chức, mạch hở ($C_nH_{2n+2}O$)

$$n = \frac{n_{CO_2}(X)}{x} < \frac{n_{CO_2}}{n_{H_2O} - n_{CO_2}}$$

• Đốt cháy hỗn hợp gồm ancol hoặc ete X (đều no, đơn chức, mạch hở) và ankan Y (C_nH_{2n+2}) thì

$$x + y = n_{H_2O} - n_{CO_2}$$

$$y = 2(n_{O_2} - 1,5n_{CO_2})$$

$$n = \frac{n_{CO_2}(Y)}{y} < \frac{n_{CO_2}}{2(n_{O_2} - 1,5n_{CO_2})}$$

• Đốt cháy hỗn hợp gồm ancol hoặc ete X (đều no, đơn chức, mạch hở) và ankin Y (C_nH_{2n-2}) thì

$$x - y = n_{H_2O} - n_{CO_2}$$

$$y = 2(1,5n_{CO_2} - n_{O_2})$$

$$n = \frac{n_{CO_2}(Y)}{y} < \frac{n_{CO_2}}{2(1,5n_{CO_2} - n_{O_2})}$$

Ví dụ 1: Hỗn hợp M gồm ancol no, đơn chức, mạch hở X và hiđrocacbon Y. Đốt cháy hoàn toàn một lượng M cần dùng vừa đủ 0,07 mol O_2, thu được 0,04 mol CO_2. Xác định công thức phân tử của Y.

Giải

Ta có: $\frac{n_{O_2}}{n_{CO_2}} = \frac{0,07}{0,04} > 1,5 \Rightarrow$ Y là ankan (C_nH_{2n+2}).

Khi đốt X thì $n_{O_2(X)} = 1,5n_{CO_2(X)}$ nên

$$\Rightarrow n_{C_nH_{2n+2}} = y = 2(n_{O_2} - 1,5n_{CO_2}) = 0,02 \text{ mol} \Rightarrow n < \frac{n_{CO_2}(Y)}{y} < \frac{0,04}{0,02} = 2 \Rightarrow n = 1\ (CH_4)$$

Ví dụ 2: Đốt cháy hoàn toàn một lượng ancol X tạo ra 0,4 mol CO_2 và 0,5 mol H_2O. X tác dụng với $Cu(OH)_2$ tạo ra dung dịch màu xanh lam. Oxi hóa X bằng CuO tạo hợp chất hữu cơ đa chức Y.

a) Xác định công thức phân tử của X.

b) Viết công thức các đồng phân thỏa mãn điều kiện trên của X.

Giải

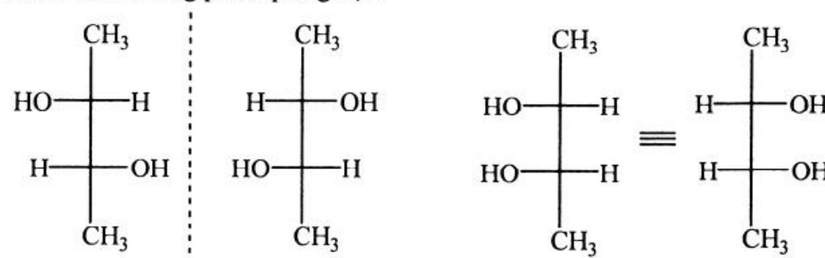
a) $n = \frac{n_{CO_2}}{n_{H_2O} - n_{CO_2}} = \frac{0,4}{0,5 - 0,4} = 4\ (C_4H_{10}O_x)$

Vì X tác dụng với $Cu(OH)_2$ tạo ra dung dịch màu xanh lam nên X là ancol đa chức có hai nhóm OH cạnh nhau trở lên.

Oxi hoá X bởi CuO tạo ra hợp chất hữu cơ đa chức Y nên X có hai nhóm OH gắn với cacbon bậc II

⇒ Công thức cấu tạo đúng của X là: CH_3-CHOH-CHOH-CH_3

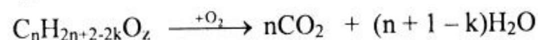
b) Chất X có 3 đồng phân quang học



Ví dụ 3: Cho X (chứa C, H, O) chỉ chứa 1 loại nhóm chức. Đốt cháy X thì thu được số mol H_2O gấp 1,5 mol CO_2. Cho 0,15 mol X tác dụng vừa đủ Na thu được m gam rắn và 3,36 lít H_2 (đktc). Tính giá trị của m.

Giải

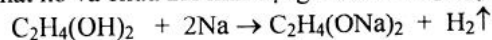
$n_{H_2} = n_X = 0{,}15\,mol \Rightarrow$ X chứa 2H linh động.



$C_nH_{2n+2-2k}O_z \xrightarrow{+O_2} nCO_2 + (n+1-k)H_2O$

$\Rightarrow \dfrac{n_{CO_2}}{n_{H_2O}} = \dfrac{n}{n+1-k} = \dfrac{1}{1{,}5} \Rightarrow k = 0$ và $n = 2\ (C_2H_6O_z)$

Vì X là hợp chất no và chứa 2H linh động nên X là $C_2H_4(OH)_2$



$C_2H_4(OH)_2 + 2Na \rightarrow C_2H_4(ONa)_2 + H_2\uparrow$

$0{,}15 \quad \rightarrow \quad 0{,}15$

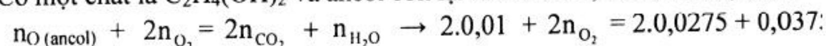
$\Rightarrow m = 106.0{,}15 = 15{,}9$ gam

Ví dụ 4: Khi đốt cháy hoàn toàn hỗn hợp X gồm hai ancol đa chức đồng đẳng cần V lít O_2 (đktc), sau phản ứng thu được 0,616 lít CO_2 (đktc) và 0,675 gam H_2O. Tính giá trị của V.

Giải

$n_X = n_{H_2O} - n_{CO_2} = \dfrac{0{,}675}{18} - \dfrac{0{,}616}{22{,}4} = 0{,}01\ mol \Rightarrow \bar{n} = \dfrac{n_{CO_2}}{n_X} = 2{,}75$

$\Rightarrow$ Có một chất là $C_2H_4(OH)_2$ và ancol còn lại là ancol no, hai chức mạch hở



$n_{O\,(ancol)} + 2n_{O_2} = 2n_{CO_2} + n_{H_2O} \rightarrow 2.0{,}01 + 2n_{O_2} = 2.0{,}0275 + 0{,}037$

$\Rightarrow n_{O_2} = 0{,}03625$ mol $\Rightarrow V = 0{,}812$ lít

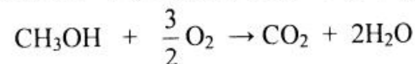
Ví dụ 5: Hỗn hợp M gồm ancol no, đơn chức, mạch hở X và ancol không no, đa chức, mạch hở Y (Y chứa 1 liên kết π trong phân tử và X, Y có cùng số mol). Đốt cháy hoàn toàn một lượng M cần dùng V lít O_2 (đktc) sinh ra 2,24 lít CO_2 (đktc) và 2,16 gam H_2O. Xác định công thức phân tử của Y và tính giá trị của V.

Giải

$x = y = n_{H_2O} - n_{CO_2} = 0{,}12 - 0{,}1 = 0{,}02\,(mol)$

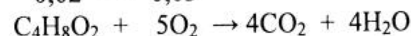
$\Rightarrow \bar{n} = \dfrac{n+m}{2} = \dfrac{n_{CO_2}}{n_M} = 2{,}5 \Rightarrow n + m = 5$

Do $m \geq 4$ nên $n = 1\ (CH_3OH)$ và $m = 5\ (C_4H_6(OH)_2)$



$CH_3OH + \dfrac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

$0{,}02 \rightarrow 0{,}03$



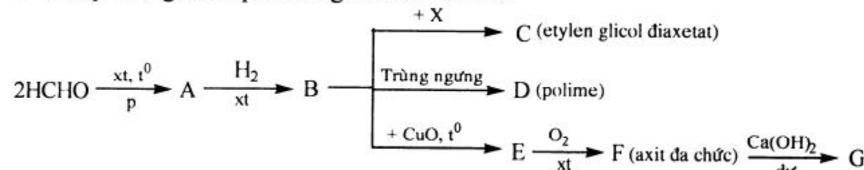
$C_4H_8O_2 + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O$

$0{,}02 \rightarrow 0{,}1$

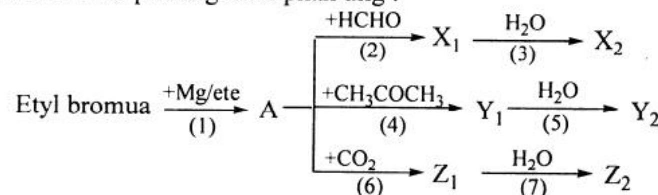
$\Rightarrow V_{O_2} = 0{,}13.22{,}4 = 2{,}912$ lít

C. BÀI TẬP

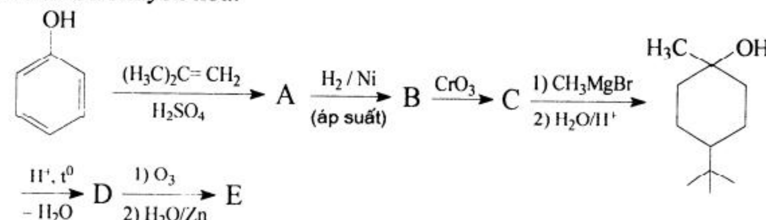
1. Viết phương trình phản ứng theo sơ đồ sau:



2. Hoàn thành các phương trình phản ứng :



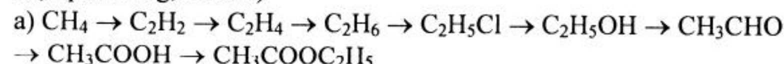
3. Cho sơ đồ chuyển hóa:



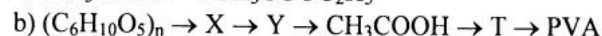
a) Hãy viết cấu tạo các chất từ A đến E

b) Hãy viết cơ chế phản ứng từ phenol tạo thành A.

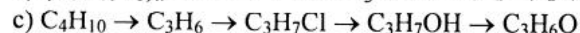
4. Hoàn thành sơ đồ chuyển hoá sau (mỗi mũi tên là một phản ứng, ghi rõ điều kiện phản ứng, nếu có)



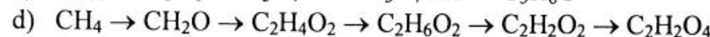
a) $CH_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 \rightarrow C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO$
$\rightarrow CH_3COOH \rightarrow CH_3COOC_2H_5$



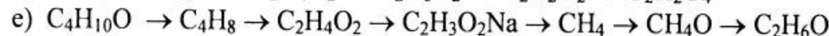
b) $(C_6H_{10}O_5)_n \rightarrow X \rightarrow Y \rightarrow CH_3COOH \rightarrow T \rightarrow$ PVA



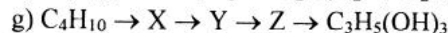
c) $C_4H_{10} \rightarrow C_3H_6 \rightarrow C_3H_7Cl \rightarrow C_3H_7OH \rightarrow C_3H_6O$



d) $CH_4 \rightarrow CH_2O \rightarrow C_2H_4O_2 \rightarrow C_2H_6O_2 \rightarrow C_2H_2O_2 \rightarrow C_2H_2O_4$

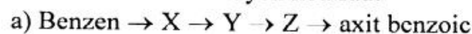


e) $C_4H_{10}O \rightarrow C_4H_8 \rightarrow C_2H_4O_2 \rightarrow C_2H_3O_2Na \rightarrow CH_4 \rightarrow CH_4O \rightarrow C_2H_6O$

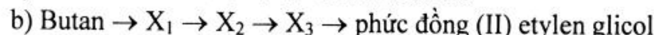


g) $C_4H_{10} \rightarrow X \rightarrow Y \rightarrow Z \rightarrow C_3H_5(OH)_3$

5. Hoàn thành sơ đồ chuyển hoá sau:



a) Benzen $\rightarrow X \rightarrow Y \rightarrow Z \rightarrow$ axit benzoic



b) Butan $\rightarrow X_1 \rightarrow X_2 \rightarrow X_3 \rightarrow$ phức đồng (II) etylen glicol

6. Từ một loại tinh dầu, người ta tách được chất A chứa 76,92% C; 12,82% H và 10,26% O về khối lượng và $M_A = 156$ g/mol. Biết A được điều chế bằng cách hidro hóa xúc tác chất B là 2-isopropyl-5-metylphenol.

a) Xác định công thức cấu tạo của A.

b) Viết công thức các đồng phân cis-trans của A.

c) Đun nóng A với H_2SO_4 đặc thu được 2 chất có cùng công thức phân tử là $C_{10}H_{18}$. Viết công thức cấu tạo của 2 chất đó và viết cơ chế phản ứng.

d) So sánh tính axit của A và B.

7. Dùng cơ chế phản ứng để giải thích các kết quả thực nghiệm sau:

a) Hằng số tốc độ dung môi phân 3-metylbut-2-enyl clorua trong etanol lớn hơn dung môi phân anlyl clorua 6000 lần.

b) Sau khi hoà tan but-3-en-2-ol trong dung dịch axit sunfuric rồi để yên một tuần thì thu được cả but-3-en-2-ol và but-2-en-1-ol.

c) Xử lí but-2-en-1-ol với hiđro bromua thì thu được hỗn hợp 1-brombut-2-en và 3-brombut-1-en.

d) Xử lí but-3-en-2-ol với hiđro bromua cũng thu được hỗn hợp 1-brombut-2-en và 3-brombut-1-en.

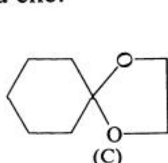
8. Viết sơ đồ phản ứng điều chế các hợp chất sau đây, ghi rõ các điều kiện phản ứng (nếu có):

a) Từ etanol và các hoá chất vô cơ cần thiết, điều chế:

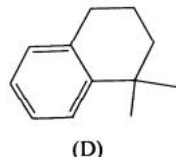
(A) Propin (không quá 8 giai đoạn).

(B) 1,1-Đicloetan (qua 4 giai đoạn).

b) Từ benzen và các chất vô cơ, hữu cơ (chứa không quá 3 nguyên tử cacbon), điều chế:



(C)


(D)

9. a) Hợp chất A ($C_{10}H_{18}O$) được phân lập từ một loại tinh dầu ở Việt Nam. A không làm mất màu nước brom và dung dịch thuốc tím loãng, cũng không tác dụng với H_2 có xúc tác Ni, nhưng lại tác dụng với HCl đậm đặc sinh ra 1-clo-4-(1-clo-1-metyletyl)-1-metylxiclohexan. Hãy đề xuất cấu trúc của A.

b) Hợp chất B ($C_{10}H_{20}O_2$) có trong một loại tinh dầu ở Nam Mỹ. Từ B có thể tổng hợp được A bằng cách đun nóng với axit.

α) Viết công thức cấu tạo và gọi tên B.

β) Dùng công thức cấu trúc, viết phương trình phản ứng và trình bày cơ chế đầy đủ của phản ứng tổng hợp A.

c) Hợp chất B thường được điều chế từ C (2,6,6-trimetylbixiclo[3.1.1]hept-2-en có trong dầu thông. Dùng công thức cấu tạo, viết phương trình phản ứng và chỉ rõ các liên kết của C bị đứt ra.

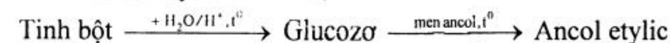
d) Trong cây long não có hợp chất D tên là 1,7,7-trimetylbixiclo[2.2.1]heptan-2-on. Viết sơ đồ các phản ứng tổng hợp và C và cho biết cơ chế của giai đoạn đầu.

e) Về cấu tạo hóa học, các hợp chất A, B, C và D ở trên có đặc điểm gì chung nhất. Minh họa vắn tắt các đặc điểm đó trên các công thức cấu tạo của chúng.

10. Thả một viên nước đá có khối lượng 20 gam ở -25°C vào 200ml rượu Vodka-Hà Nội 39,5° (giả thiết chỉ chứa nước và rượu) để ở nhiệt độ 25°C. Tính biến thiên entropi của quá trình thả viên nước đá vào rượu trên đến khi hệ đạt cân bằng. Coi hệ được xét là cô lập. Cho: R = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$; khối lượng riêng của nước là 1 g/ml và của rượu 0,8g/ml; nhiệt dung đẳng áp của nước đá là 37,66 $J.mol^{-1}$, của nước lỏng là 75,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ và của rượu là 113,00 $J.mol^{-1}.K^{-1}$. Nhiệt nóng chảy của nước đá là 6,00 $kJ.mol^{-1}$.

11. Một hợp chất X chứa 3 nguyên tố C, H, O có tỉ lệ khối lượng $m_C : m_H : m_O$ = 48 : 5 : 8. Hợp chất X có công thức đơn giản nhất trùng với công thức phân tử. Xác định công thức phân tử và viết công thức cấu tạo thuộc loại ancol thơm ứng với công thức phân tử của X.

12. Cho sơ đồ điều chế ancol etylic từ tinh bột:



Lên men 3,24 kg tinh bột với hiệu suất các giai đoạn lần lượt là 75% và 80%. Tính thể tích dung dịch ancol etylic 20° thu được (biết khối lượng riêng của ancol etylic nguyên chất là 0,8 gam/ml).

13. Hỗn hợp M chứa 3 chất hữu cơ X, Y, Z có cùng nhóm định chức với công thức phân tử tương ứng CH_4O, C_2H_6O, $C_3H_8O_3$. Đốt cháy hoàn toàn một lượng M, sau phản ứng thu được 2,24 lít CO_2 (đktc) và 2,7 gam H_2O. Mặt khác, 40 gam M hòa tan tối đa 9,8 gam $Cu(OH)_2$. Tính phần trăm khối lượng của X trong M.

14. Chia hỗn hợp gồm hai ancol đơn chức X và Y (phân tử khối của X nhỏ hơn của Y) là đồng đẳng kế tiếp thành hai phần bằng nhau:

- Đốt cháy hoàn toàn phần 1 thu được 5,6 lít CO_2 (đktc) và 6,3 gam H_2O.

- Đun nóng phần 2 với H_2SO_4 đặc ở 140°C tạo thành 1,25 gam hỗn hợp ba ete. Hoá hơi hoàn toàn hỗn hợp ba ete trên, thu được thể tích hơi bằng thể tích của 0,42 gam N_2 (trong cùng điều kiện nhiệt độ, áp suất). Tính hiệu suất phản ứng tạo ete của X, Y.

15. Một loại gạo chứa 85% tinh bột được dùng để điều chế ancol etylic theo sơ đồ sau:

Tinh bột $\xrightarrow{(1)}$ Glucozơ $\xrightarrow{(2)}$ Rượu etylic

Với hiệu suất của giai đoạn 1 và 2 lần lượt là 70% và 80%. Để điều chế 2,3 lít ancol etylic 25° thì cần bao nhiêu kilogam gạo trên? Biết khối lượng riêng của ancol etylic là 0,8 gam/ml.

16. Chia m gam hỗn hợp M gồm hai ancol đơn chức kế tiếp trong dãy đồng đẳng thành 2 phần bằng nhau. Cho phần một tác dụng với Na (dư), được 3,36 lít khí hiđro (đktc). Cho phần hai phản ứng hoàn toàn với CuO ở nhiệt độ cao, được hỗn hợp M_1 chứa hai anđehit (ancol chỉ biến thành anđehit). Toàn bộ lượng M_1 phản ứng hết với $AgNO_3$ trong NH_3, thu được 86,4 gam Ag. Tính giá trị của m.

17. Hỗn hợp X gồm 1 ancol và 2 sản phẩm hợp nước của propen. Tỉ khối hơi của X so với hiđro bằng 23. Cho m gam X đi qua ống sứ đựng CuO (dư) nung nóng. Sau khi các phản ứng xảy ra hoàn toàn, thu được hỗn hợp Y gồm 3 chất

hữu cơ và hơi nước, khối lượng ống sứ giảm 3,2 gam. Cho Y tác dụng hoàn toàn với lượng dư dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3, tạo ra 48,6 gam Ag. Tính phần trăm khối lượng của propan-1-ol trong X.

18. Cho 4,6 gam một ancol no, đơn chức phản ứng với CuO nung nóng, thu được 6,2 gam hỗn hợp X gồm anđehit, nước và ancol dư. Cho toàn bộ lượng hỗn hợp X phản ứng hoàn toàn với lượng dư dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3, đun nóng, thu được m gam Ag. Tính giá trị của m.

19. Oxi hóa 0,08 mol một ancol đơn chức, thu được hỗn hợp X gồm một axit cacboxylic, một anđehit, ancol dư và nước. Ngưng tụ toàn bộ X rồi chia làm hai phần bằng nhau. Phần một cho tác dụng hết với Na dư, thu được 0,504 lít khí H_2 (đktc). Phần hai cho phản ứng tráng bạc hoàn toàn thu được 9,72 gam Ag. Tính phần trăm khối lượng ancol bị oxi hóa.

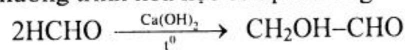
20. Hợp chất X có thành phần gồm C, H, O chứa vòng benzen. Cho 6,9 gam X vào 360ml dung dịch NaOH 0,5M (dư 20% so với lượng cần phản ứng) đến phản ứng hoàn toàn, thu được dung dịch Y. Cô cạn Y thu được m gam chất rắn khan. Mặt khác, đốt cháy hoàn toàn 6,9 gam X cần vừa đủ 7,84 lít O_2 (đktc), thu được 15,4 gam CO_2. Biết X có công thức phân tử trùng với công thức đơn giản nhất.

a) Xác định công thức phân tử và viết công thức cấu tạo thỏa mãn điều kiện trên của X.

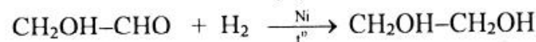
b) Tính giá trị của m.

D. HƯỚNG DẪN GIẢI

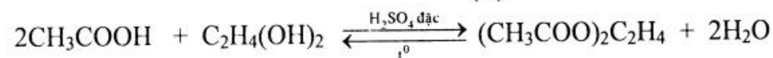
1. Các phương trình hóa học của phản ứng theo sơ đồ:



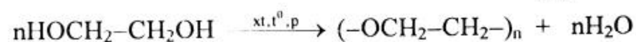
$$2HCHO \xrightarrow[t^0]{Ca(OH)_2} CH_2OH{-}CHO \quad (A)$$



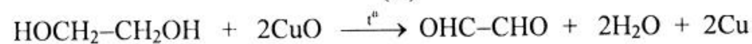
$$CH_2OH{-}CHO + H_2 \xrightarrow[t^0]{Ni} CH_2OH{-}CH_2OH \quad (B)$$



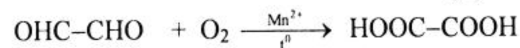
$$2CH_3COOH + C_2H_4(OH)_2 \underset{t^0}{\overset{H_2SO_4\ đặc}{\rightleftharpoons}} (CH_3COO)_2C_2H_4 + 2H_2O \quad (C)$$



$$nHOCH_2{-}CH_2OH \xrightarrow{xt,t^0,p} (-OCH_2{-}CH_2-)_n + nH_2O \quad (D)$$



$$HOCH_2{-}CH_2OH + 2CuO \xrightarrow{t^0} OHC{-}CHO + 2H_2O + 2Cu \quad (E)$$

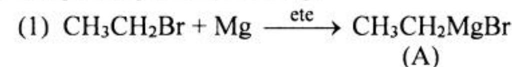


$$OHC{-}CHO + O_2 \xrightarrow[t^0]{Mn^{2+}} HOOC{-}COOH \quad (F)$$

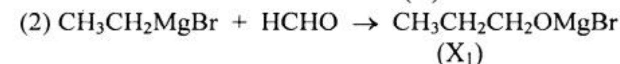


$$HOOC{-}COOH + Ca(OH)_2 \rightarrow CaC_2O_4\downarrow + 2H_2O \quad (G)$$

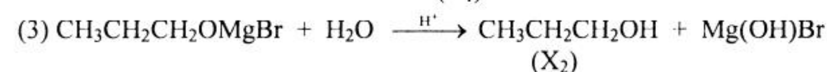
2. Các phương trình phản ứng:



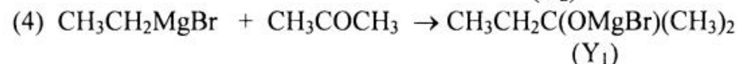
$$(1)\ CH_3CH_2Br + Mg \xrightarrow{ete} CH_3CH_2MgBr \quad (A)$$



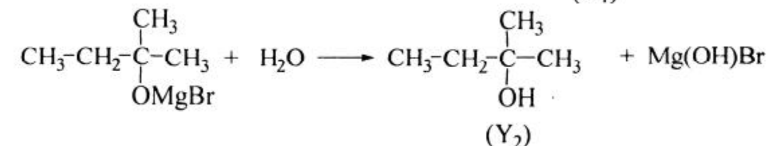
$$(2)\ CH_3CH_2MgBr + HCHO \rightarrow CH_3CH_2CH_2OMgBr \quad (X_1)$$



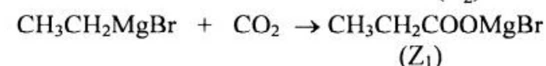
$$(3)\ CH_3CH_2CH_2OMgBr + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2CH_2OH + Mg(OH)Br \quad (X_2)$$



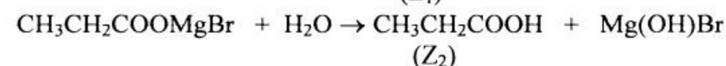
$$(4)\ CH_3CH_2MgBr + CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3CH_2C(OMgBr)(CH_3)_2 \quad (Y_1)$$



$$CH_3{-}CH_2{-}C(CH_3)(OMgBr){-}CH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}C(CH_3)(OH){-}CH_3 + Mg(OH)Br \quad (Y_2)$$

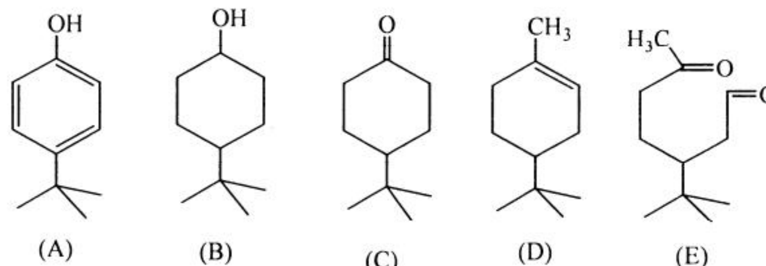


$$CH_3CH_2MgBr + CO_2 \rightarrow CH_3CH_2COOMgBr \quad (Z_1)$$

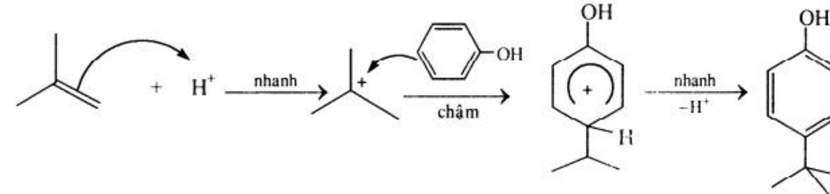


$$CH_3CH_2COOMgBr + H_2O \rightarrow CH_3CH_2COOH + Mg(OH)Br \quad (Z_2)$$

3. a)



b)

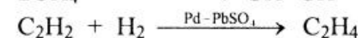


4.

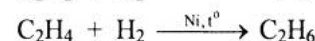
a)



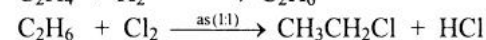
$$2CH_4 \xrightarrow{1500^0C,\ LLN} CH{\equiv}CH + 3H_2$$



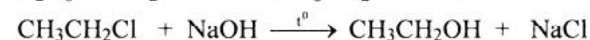
$$C_2H_2 + H_2 \xrightarrow{Pd-PbSO_4} C_2H_4$$



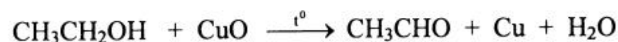
$$C_2H_4 + H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} C_2H_6$$

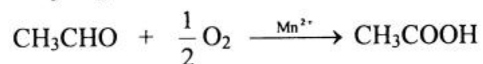


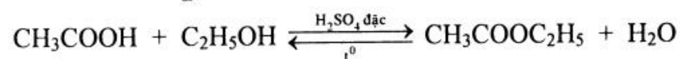
$$C_2H_6 + Cl_2 \xrightarrow{as(1:1)} CH_3CH_2Cl + HCl$$

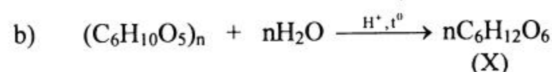


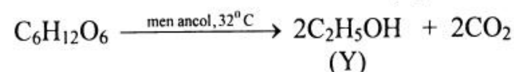
$$CH_3CH_2Cl + NaOH \xrightarrow{t^0} CH_3CH_2OH + NaCl$$

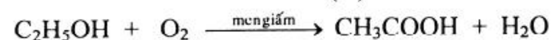

$CH_3CH_2OH + CuO \xrightarrow{t^0} CH_3CHO + Cu + H_2O$

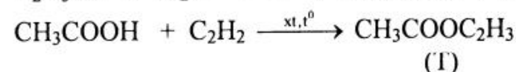

$CH_3CHO + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Mn^{2+}} CH_3COOH$

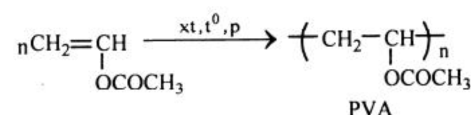

$CH_3COOH + C_2H_5OH \underset{t^0}{\overset{H_2SO_4\ đặc}{\rightleftharpoons}} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$

b) 
$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H^+, t^0} nC_6H_{12}O_6$ (X)

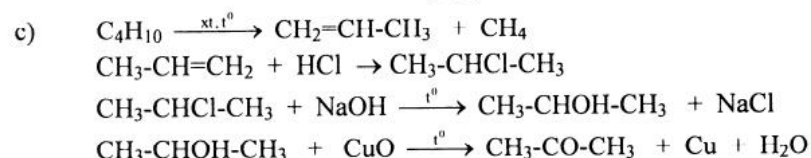

$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{men\ ancol, 32^0C} 2C_2H_5OH + 2CO_2$ (Y)


$C_2H_5OH + O_2 \xrightarrow{men\ giấm} CH_3COOH + H_2O$


$CH_3COOH + C_2H_2 \xrightarrow{xt, t^0} CH_3COOC_2H_3$ (T)


$nCH_2{=}CH(OCOCH_3) \xrightarrow{xt, t^0, p} {-}(CH_2{-}CH(OCOCH_3)){-}_n$

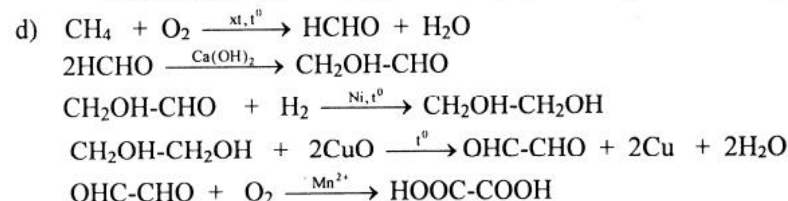
PVA

c) 
$C_4H_{10} \xrightarrow{xt, t^0} CH_2{=}CH{-}CH_3 + CH_4$

$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HCl \rightarrow CH_3{-}CHCl{-}CH_3$

$CH_3{-}CHCl{-}CH_3 + NaOH \xrightarrow{t^0} CH_3{-}CHOH{-}CH_3 + NaCl$

$CH_3{-}CHOH{-}CH_3 + CuO \xrightarrow{t^0} CH_3{-}CO{-}CH_3 + Cu + H_2O$

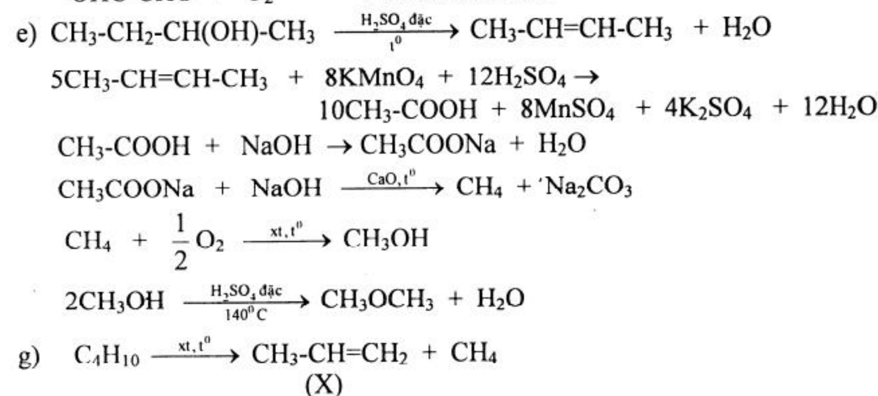
d) 
$CH_4 + O_2 \xrightarrow{xt, t^0} HCHO + H_2O$

$2HCHO \xrightarrow{Ca(OH)_2} CH_2OH{-}CHO$

$CH_2OH{-}CHO + H_2 \xrightarrow{Ni, t^0} CH_2OH{-}CH_2OH$

$CH_2OH{-}CH_2OH + 2CuO \xrightarrow{t^0} OHC{-}CHO + 2Cu + 2H_2O$

$OHC{-}CHO + O_2 \xrightarrow{Mn^{2+}} HOOC{-}COOH$

e) 
$CH_3{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_3 \xrightarrow[t^0]{H_2SO_4\ đặc} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + H_2O$

$5CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 \rightarrow 10CH_3{-}COOH + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 12H_2O$

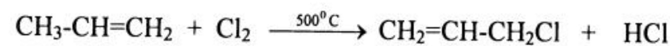
$CH_3{-}COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$

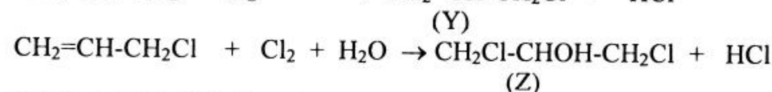
$CH_3COONa + NaOH \xrightarrow{CaO, t^0} CH_4 + Na_2CO_3$

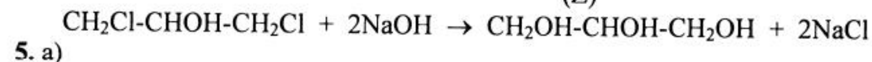
$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{xt, t^0} CH_3OH$

$2CH_3OH \xrightarrow[140^0C]{H_2SO_4\ đặc} CH_3OCH_3 + H_2O$

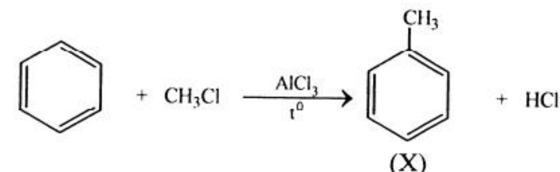
g) $C_4H_{10} \xrightarrow{xt, t^0} CH_3{-}CH{=}CH_2 + CH_4$ (X)

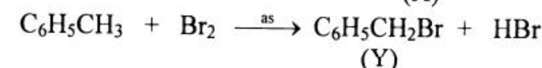

$CH_3{-}CH{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{500^0C} CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HCl$ (Y)

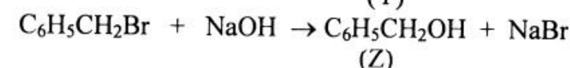

$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + Cl_2 + H_2O \rightarrow CH_2Cl{-}CHOH{-}CH_2Cl + HCl$ (Z)


$CH_2Cl{-}CHOH{-}CH_2Cl + 2NaOH \rightarrow CH_2OH{-}CHOH{-}CH_2OH + 2NaCl$

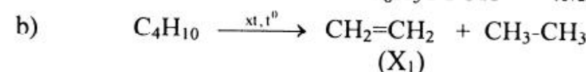
5. a)

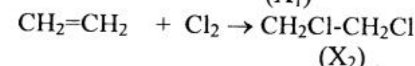

$C_6H_6 + CH_3Cl \xrightarrow[t^0]{AlCl_3} C_6H_5CH_3 + HCl$ (X)

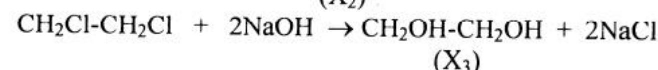

$C_6H_5CH_3 + Br_2 \xrightarrow{as} C_6H_5CH_2Br + HBr$ (Y)

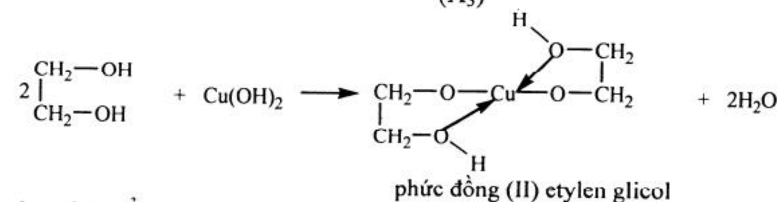

$C_6H_5CH_2Br + NaOH \rightarrow C_6H_5CH_2OH + NaBr$ (Z)


$5C_6H_5CH_2OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \xrightarrow{t^0} C_6H_5COOH + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$

b) 
$C_4H_{10} \xrightarrow{xt, t^0} CH_2{=}CH_2 + CH_3{-}CH_3$ (X_1)


$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl{-}CH_2Cl$ (X_2)


$CH_2Cl{-}CH_2Cl + 2NaOH \rightarrow CH_2OH{-}CH_2OH + 2NaCl$ (X_3)


$2C_2H_4(OH)_2 + Cu(OH)_2 \rightarrow [C_2H_4(OH)O]_2Cu + 2H_2O$

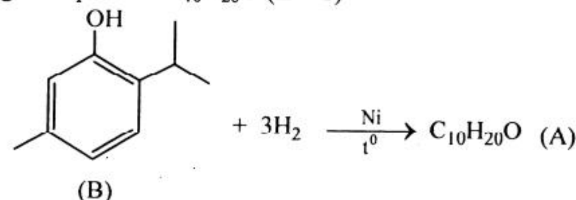
phức đồng (II) etylen glicol

6. a) Đặt công thức tổng quát của A là $C_xH_yO_z$. Ta có:

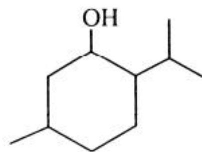
$$x : y : z = \frac{\%C}{12} : \frac{\%H}{1} : \frac{\%O}{16} = \frac{76,92}{12} : \frac{12,82}{1} : \frac{10,26}{16} = 10 : 20 : 1$$

⇒ Công thức của A có dạng: $(C_{10}H_{20}O)_n$: $n = \frac{156}{10.12 + 20 + 16} = 1$

Vậy A có công thức phân tử $C_{10}H_{20}O$ ($\Delta = 1$)

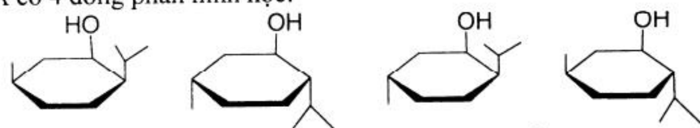

(B) $+ 3H_2 \xrightarrow[t^0]{Ni} C_{10}H_{20}O$ (A)

Phản ứng hiđro hóa trên không làm thay đổi mạch cacbon nên công thức cấu tạo của A là

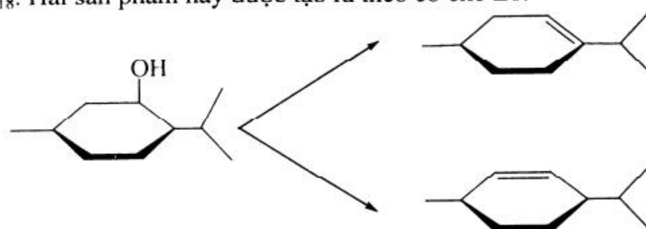


2-isopropyl-5-metylxiclohexan-1-ol

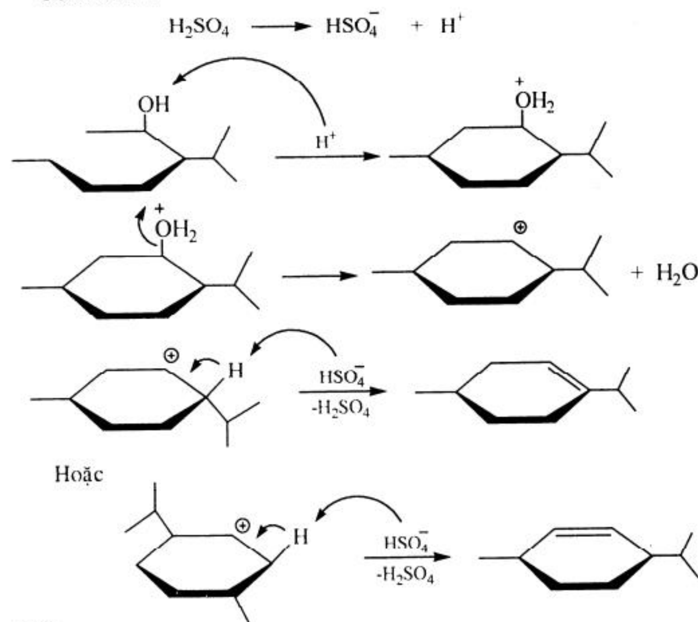
b) A có 4 đồng phân hình học:



c) Đun nóng A với H_2SO_4 đậm đặc thu được 2 chất có cùng công thức phân tử $C_{10}H_{18}$. Hai sản phẩm này được tạo ra theo cơ chế E1.

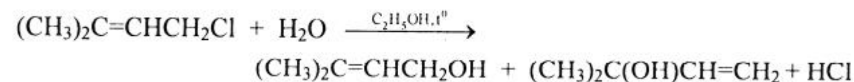


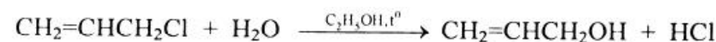
Cơ chế E1:



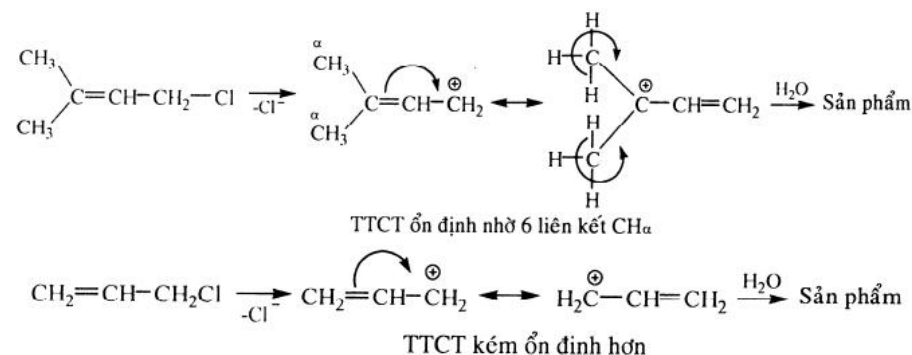
d) Tính axit của A yếu hơn của B do nhóm OH của B gắn vào nhân benzen làm cho liên kết O–H phân cực mạnh ⇒ tính axit tăng.

7. a) Phản ứng thủy phân:



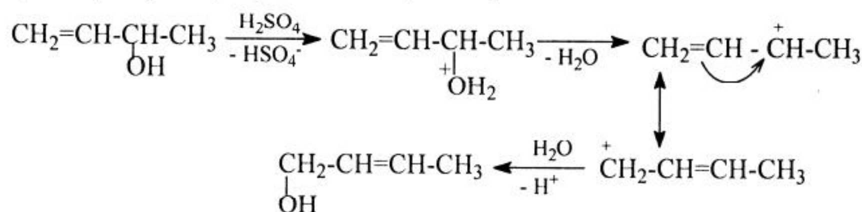


Cơ chế S_N1:

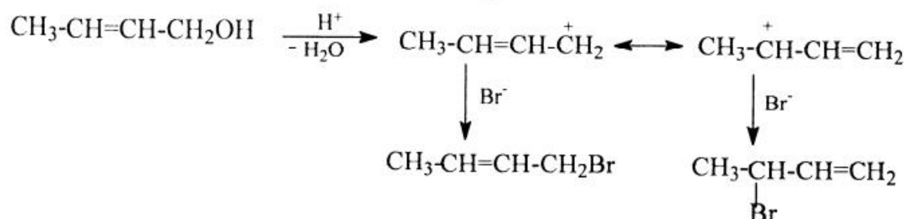


Như vậy, khi thủy phân trong entanol thì 3-metylbut-2-enyl clorua sinh ra trạng thái chuyển tiếp ổn định hơn trạng thái chuyển tiếp được sinh ra khi thủy phân anlyl clorua nên hằng số tốc độ lớn hơn.

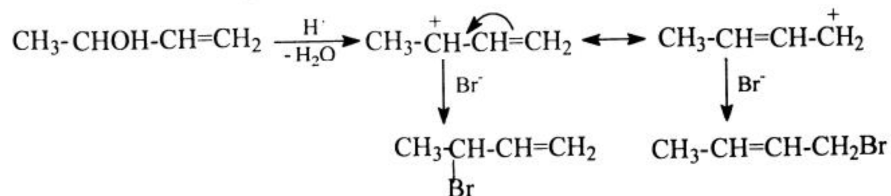
b) Có sự chuyển vị anlylic nên tồn tại 2 sản phẩm:



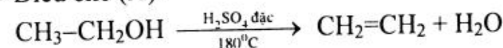
c) Có sự chuyển vị anlylic nên tồn tại 2 sản phẩm:

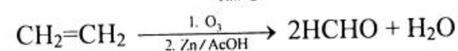


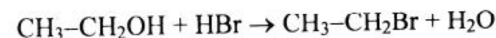
d) Tương tự ý c)

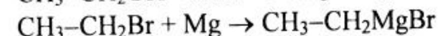


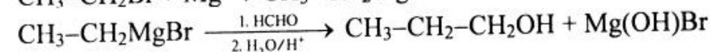
8. a) • Điều chế (A):

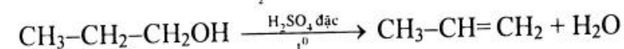


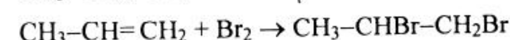


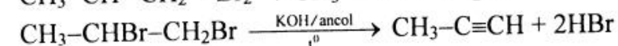




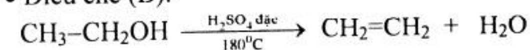


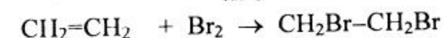


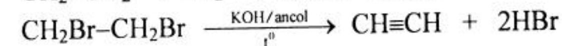


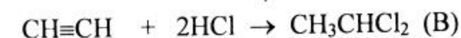


• Điều chế (B):

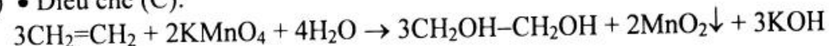


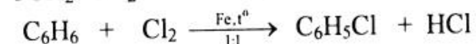


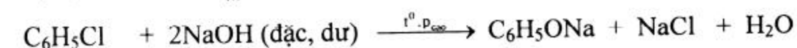


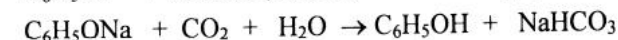


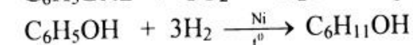
b) • Điều chế (C):

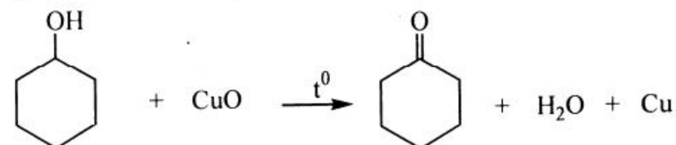


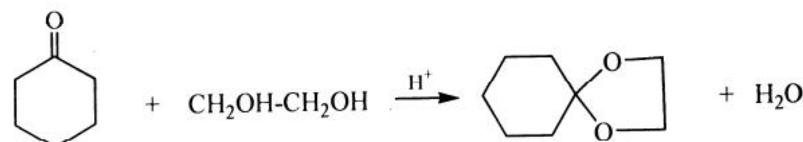




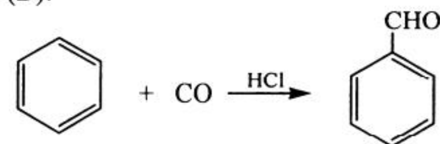


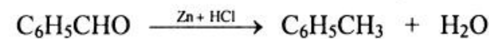


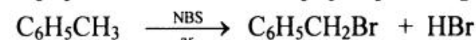


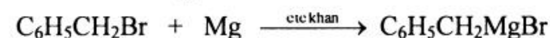


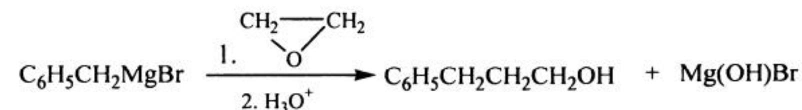
• Điều chế (D):



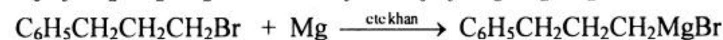


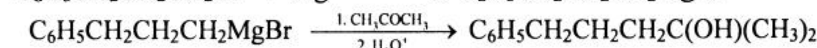


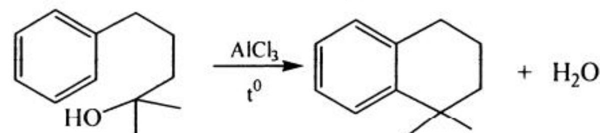








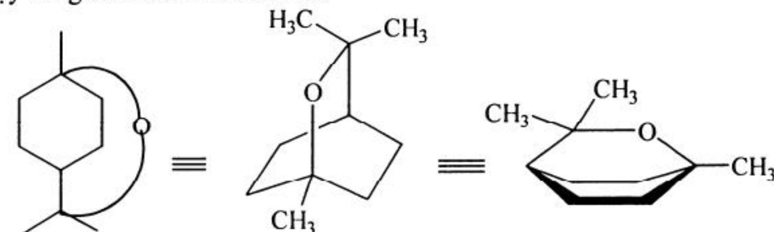




9. a) Xác định công thức cấu trúc của A ($C_{10}H_{18}O$). A có $\Delta = 2$

- A không làm mất màu nước brom và dung dịch thuốc tím loãng chứng tỏ trong A không có nối đôi hay nối ba.
- A không tác dụng với H_2 trên chất xúc tác Ni chứng tỏ trong A không có nhóm chức cacbonyl.
- A tác dụng với HCl đặc được 1-clo-4-(1-clo-1-metyletyl)-1-metylxiclohexan nên trong A có vòng no và có nhóm chức ete.

Vậy công thức cấu trúc của A là



b) Viết công thức cấu tạo và gọi tên B

Từ B có thể tổng hợp được A bằng cách đun nóng với axit ⇒ B là một điol và có bộ khung cacbon như A.

$\xrightarrow[140^0C]{H_2SO_4 \text{ đặc}}$

1-hiđroxi-4-(1-hiđroxi-1-metyletyl)-1-metylxiclohexan (B) (A)

Cả hai trans và cis của B đều ở dạng ghế bền vững, tuy vậy cấu dạng ghế không tham gia đóng vòng mà phải đi qua dạng thuyền kém bền.

Dạng thuyền sẽ tham gia phản ứng S_N1 nội phân tử.

Cis-**B**

Trans-**B**

c) Liên kết của C bị đứt ở các đường dấu chấm chấm:

$+ 2H_2O \xrightarrow{H^+}$

d) (C) $\xrightarrow{HCl}$ $\xrightarrow{H_2O}$ $\xrightarrow{[O]}$ (D)

$Cl^{\ominus}$

chuyển vị

e) Đặc điểm chung nhất về cấu tạo hóa học: mỗi phân tử gồm hai đơn vị isopren (hoặc isopentan) nối với nhau.

10. Thành phần của rượu và nước trong rượu $39,5^0$ là

$$V_{C_2H_5OH} = \frac{39,5.200}{100} = 79\,ml \Rightarrow V_{H_2O} = 200 - 79 = 121ml$$

$$\Rightarrow m_{C_2H_5OH} = 79.0,8 = 63,2\,gam; m_{H_2O} = 121.1 = 121\,gam$$

Khi thả viên nước đá vào hỗn hợp rượu, nhiệt tỏa ra của hỗn hợp rượu bằng đúng nhiệt thu vào của viên nước đá. Nhiệt tỏa ra của hỗn hợp rượu bằng đúng nhiệt thu vào của viên đá thì hệ cân bằng. Gọi nhiệt độ của hệ khi hệ đạt cân bằng là t_{cb} (^0C).

Quá trình thu nhiệt gồm 3 giai đoạn:

$$\underset{-25^0C}{H_2O\,(r)} \xrightarrow{Q_1} \underset{0^0C}{H_2O\,(r)} \xrightarrow{Q_2} \underset{0^0C}{H_2O\,(l)} \xrightarrow{Q_3} \underset{25^0C}{H_2O\,(l)}$$

$$\Rightarrow Q_{thu} = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

$$= \frac{20.37,66}{18}[0-(-25)] + \frac{20.6,009.10^3}{18} + \frac{20.75,31}{18}(t_{cb} - 0)$$

$$\Rightarrow Q_{thu} = 7722,78 + 83,68t_{cb}$$

Mặt khác nhiệt tỏa ra của quá trình:

$$Q_{tỏa} = Q_{\text{tỏa của nước}} + Q_{\text{tỏa của rượu}} = \frac{121.75,31}{18}(25 - t_{cb}) + \frac{63,2.113}{46}(25 - t_{cb})$$

$$\Rightarrow Q_{tỏa} = 661,5(25 - t_{cb})$$

Do $Q_{tỏa} = Q_{thu}$ nên ta có: $7722,78 + 83,68t_{cb} = 661,5(25 - t_{cb})$

$\Rightarrow t_{cb} = 11,83^0C$

Biến thiên entropi của hệ ($\Delta S_{hệ}$) bằng tổng biến thiên entropi viên nước đá từ -25^0C lên $11,83^0C$ ($\Delta S_{nđ}$) và biến thiên entropi hỗn hợp rượu nước từ 25^0C xuống $11,83^0C$ (ΔS_{hhr}).

Biến thiên entropi của nước đá tăng từ -25^0C đến $11,83^0C$ gồm 3 thành phần:

$$\underset{-25^0C}{H_2O\,(r)} \xrightarrow{\Delta S_1} \underset{0^0C}{H_2O\,(r)} \xrightarrow{\Delta S_2} \underset{0^0C}{H_2O\,(l)} \xrightarrow{\Delta S_3} \underset{t_{cb}{}^0C}{H_2O\,(l)}$$

Vậy $\Delta S_{nđ} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$

Biến thiên entropi hỗn hợp rượu nước giảm từ 25^0C xuống $11,83^0C$ gồm 2 thành phần:

$$\Delta S_{hhr} = \Delta S_{nước} + \Delta S_{rượu}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{nđ} = \frac{20.37,66}{18}\ln\frac{273}{273-25} + \frac{20.6,009.10^3}{18.273} + \frac{20.75,31}{18}\ln\frac{273+11,83}{273}$$

$$= 32,03\ (J.K^{-1})$$

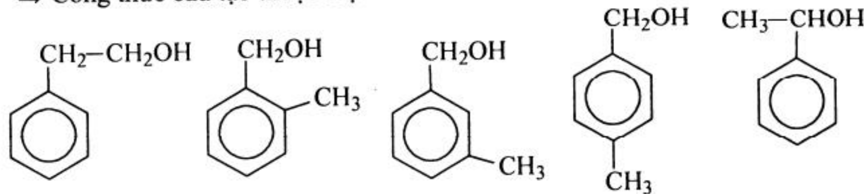
$$\Rightarrow \Delta S_{hhr} = \frac{121.75,31}{18}\ln\frac{273+11,83}{298} + \frac{63,2.113}{46}\ln\frac{273+11,83}{298} = -29,9(J.K^{-1})$$

Vậy: $\Delta S_{hệ} = 32,03 - 29,9 = 2,13\ (J.K^{-1})$

11. Đặt X: $C_xH_yO_z$. Ta có: $x : y : z = \frac{m_C}{12} : \frac{m_H}{1} : \frac{m_O}{16} = \frac{48}{12} : \frac{5}{1} : \frac{8}{16} = 8 : 10 : 1$

⇒ Công thức phân tử của X là $C_8H_{10}O$

⇒ Công thức cấu tạo thuộc loại ancol thơm:



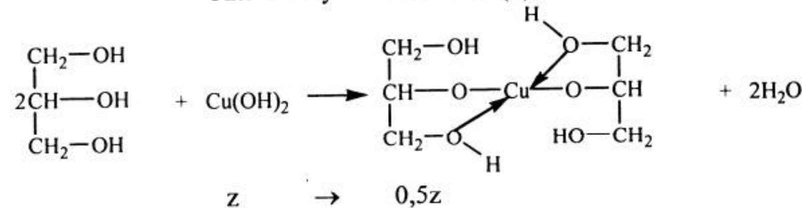
12. $(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow[H=75\%]{H_2O/H^+} nC_6H_{12}O_6 \xrightarrow[H=80\%]{men\ ancol} 2nC_2H_5OH$

$\frac{3,24.10^3}{162n} \rightarrow \frac{3,24.10^3.0,75}{162} \rightarrow \frac{2.3,24.10^3.0,75.0,8}{162} = 24$ mol

$\Rightarrow V_{dd\,C_2H_5OH\,20^0} = \frac{24.46.100}{0,8.20} = 6900\,ml = 6,9$ lít

13. Gọi x, y, z lần lượt là số mol CH_4O, C_2H_6O, $C_3H_8O_3$ chứa trong 40 gam M. Ta có:

$32x + 46y + 92z = 40$ (1)



z → 0,5z

$\Rightarrow n_{Cu(OH)_2} = 0,5z = \frac{9,8}{98} = 0,1\,mol \Rightarrow z = 0,2$ mol

Từ (1) ⇒ $32x + 46y = 21,6$ (2)

Khi đốt cháy một lượng M ⇒ $n_M = n_{H_2O} - n_{CO_2} = 0,05$

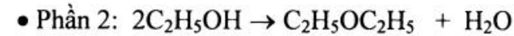
$\Rightarrow \frac{x + 2y + 3.0,2}{x + y + 0,2} = \frac{n_{CO_2}}{n_M} = \frac{0,1}{0,05} = 2 \Rightarrow x = 0,2$ mol

Phần trăm khối lượng của X trong M là: $\frac{32.0,2.100\%}{40} = 16\%$

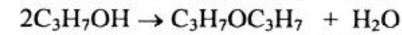
14. • Phần 1: $\frac{1}{2}n_{hh} = n_{H_2O} - n_{CO_2} = 0,35 - 0,25 = 0,1(mol) \Rightarrow \bar{n} = \frac{0,25}{0,1} = 2,5$

$\Rightarrow n_X = 2\ (C_2H_5OH) < 2,5 < n_Y = 3\ (C_3H_7OH)$

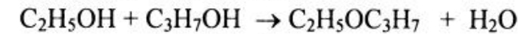
$\begin{cases} x + y = 0,1 \\ 2x + 3y = 0,25 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,05 \\ y = 0,05 \end{cases}$

• Phần 2: 

$2C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$



$2C_3H_7OH \rightarrow C_3H_7OC_3H_7 + H_2O$



$C_2H_5OH + C_3H_7OH \rightarrow C_2H_5OC_3H_7 + H_2O$

$\Rightarrow n_{H_2O} = n_{ete} = n_{N_2} = 0,015(mol) \rightarrow n_{ancol}$ phản ứng = 0,03 (mol)

⇒ n_{ancol} dư = 0,07 (mol)

⇒ m_{ancol} dư = $m_{ancol\ ban\ đầu}$ - $m_{ancol\ phản\ ứng}$

= (14.2,5 + 18).0,1 - 1,25 - 18.0,015 = 3,78 (gam)

Gọi a, b lần lượt là số mol C_2H_5OH, C_3H_7OH còn dư. Ta có hệ:

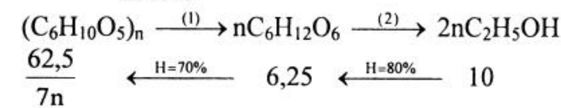
$\begin{cases} a + b = 0,07 \\ 46a + 60b = 3,78 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0,03 \\ b = 0,04 \end{cases}$

Hiệu suất ete hoá của hai ancol là

$H_X = \frac{0,05 - 0,03}{0,05}.100\% = 40\%$

$H_Y = \frac{0,05 - 0,04}{0,05}.100\% = 20\%$

15. $n_{C_2H_5OH} = \frac{2,3.10^3.25.0,8}{100.46} = 10$ mol



$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow{(1)} nC_6H_{12}O_6 \xrightarrow{(2)} 2nC_2H_5OH$

$\frac{62,5}{7n} \xleftarrow{H=70\%} 6,25 \xleftarrow{H=80\%} 10$

$\Rightarrow m_{(C_6H_{10}O_5)_n} = 162n.\frac{62,5}{7n} = 1446,43$ gam = 1,44643 kg

$\Rightarrow m_{gao} = \frac{1,44643.100}{85} = 1,701\,kg$

16. $n_{ancol} = 2n_{H_2} = 0,3(mol) \Rightarrow n_{anđnđeh} = n_{ancol} = 0,3(mol)$

$\Rightarrow n_{Ag} = \frac{86,4}{108} = 0,8(mol) > 2n_{anđnđeh} = 0,6(mol)$

⇒ M_1 gồm HCHO và CH_3CHO

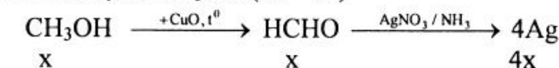
⇒ M gồm CH_3OH và C_2H_5OH

Đặt $n_{CH_3OH} = a(mol); n_{C_2H_5OH} = b(mol)$. Ta có hệ:

$\begin{cases} a + b = 0,3 \\ 4a + 2b = 0,8 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0,1 \\ b = 0,2 \end{cases} \Rightarrow m = 2(32.0,1 + 46.0,2) = 24,8$ (gam)

17. $\overline{M}_X = 2.23 = 46\,gam/mol < 60\,gam/mol$

⇒ Ancol còn lại là CH_3OH (M = 32)



$CH_3OH \xrightarrow{+CuO,\,t^0} HCHO \xrightarrow{AgNO_3/NH_3} 4Ag$

x x 4x

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{+CuO,\ t^0} CH_3CH_2CHO \xrightarrow{AgNO_3/NH_3} 2Ag$$
y y 2y

$$CH_3CHOHCH_3 \xrightarrow{+CuO,\ t^0} CH_3COCH_3$$
z z

Ta có hệ:

$$\begin{cases} x + y + z = 0,2 \\ 4x + 2y = 0,45 \\ 32x + 60(y+z) = 9,2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,1 \\ y = 0,025 \\ z = 0,075 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \%m_{CH_3CH_2CH_2OH} = \frac{60.0,025.100\%}{9,2} = 16,3\%$$

18. $C_nH_{2n+1}CH_2OH + CuO \xrightarrow{t^0} C_nH_{2n+1}CHO + Cu + H_2O$
x x x x

$\Delta m = 16x = 6,2 - 4,6 = 1,6 \rightarrow x = 0,1$ mol < n_{ancol} ban đầu

$\Rightarrow M_{ancol} < \dfrac{4,6}{0,1} = 46$ gam/mol $\Rightarrow M_{ancol} = 32\ (CH_3OH)$

$HCHO + 4[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 6NH_3\uparrow + 2H_2O + 4Ag\downarrow$
0,1 → 0,4

$\Rightarrow m_{Ag} = 108.0,4 = 43,2$ gam

19.

$RCH_2OH + [O] \rightarrow RCHO + H_2O$
x x x

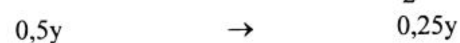
$RCH_2OH + 2[O] \rightarrow RCOOH + H_2O$
y y y

$\Rightarrow n_{RCH_2OH} = 0,08 - (x+y)$ mol

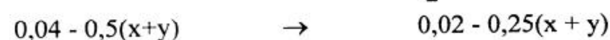
• $\frac{1}{2}X + Na$:


$H_2O + Na \rightarrow NaOH + \frac{1}{2}H_2\uparrow$

0,5(x + y) → 0,25(x + y)

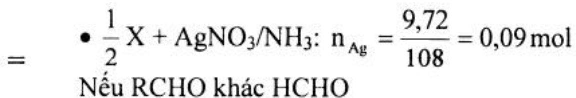

$RCOOH + Na \rightarrow RCOONa + \frac{1}{2}H_2\uparrow$

0,5y → 0,25y

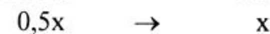

$RCH_2OH + Na \rightarrow RCH_2ONa + \frac{1}{2}H_2\uparrow$

0,04 - 0,5(x+y) → 0,02 - 0,25(x + y)

$\Rightarrow n_{H_2} = 0,02 + 0,25y = \dfrac{0,504}{22,4} = 0,0225 \Rightarrow y = 0,01$ mol


• $\frac{1}{2}X + AgNO_3/NH_3$: $n_{Ag} = \dfrac{9,72}{108} = 0,09$ mol

Nếu RCHO khác HCHO


$RCHO \xrightarrow{AgNO_3/NH_3} 2Ag$
0,5x → x

$\Rightarrow x = 0,09 \Rightarrow x + y = 0,1 > 0,08$ (loại)

Vậy RCHO là HCHO


$HCOOH \xrightarrow{AgNO_3/NH_3} 2Ag$
0,005 → 0,01


$HCHO \xrightarrow{AgNO_3/NH_3} 4Ag$
0,5x → 2x

$\Rightarrow n_{Ag} = 2x + 0,01 = 0,09 \Rightarrow x = 0,04$ mol

Phần trăm CH_3OH bị oxi hoá là: $\dfrac{0,04 + 0,01}{0,08}.100\% = 62,5\%$

20. a) Theo đề ra: $n_{O_2} = \dfrac{7,84}{22,4} = 0,35$ mol ; $n_{CO_2} = \dfrac{15,4}{44} = 0,35$ mol

$m_{H_2O} = m_X + m_{O_2} - m_{CO_2} = 6,9 + 32.0,35 - 15,4 = 2,7$ gam

$\Rightarrow n_{H_2O} = \dfrac{2,7}{18} = 0,15$ mol

$n_{O(X)} = 2n_{CO_2} + n_{H_2O} - 2n_{O_2} = 2.0,35 + 0,15 - 2.0,35 = 0,15$ mol

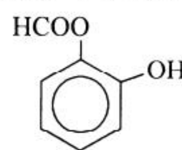
Đặt công thức phân tử của X là $C_xH_yO_z$. Ta có:

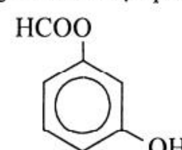
$x : y : z = n_{CO_2} : 2n_{H_2O} : n_{O(X)} = 0,35 : 0,3 : 0,15 = 7 : 6 : 3$

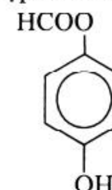
Do X có công thức phân tử trùng với công thức đơn giản nhất nên công thức phân tử của X là $C_7H_6O_3$.

n_{NaOH} phản ứng với X = $\dfrac{0,36.0,5.100}{120} = 0,15$ mol; $n_X = \dfrac{6,9}{138} = 0,05$ mol

$\Rightarrow n_{NaOH} : n_X = 3 : 1 \Rightarrow$ Công thức cấu tạo phù hợp của X là:







b) $HCOO\text{–}C_6H_4\text{–}OH + 3NaOH \rightarrow HCOONa + C_6H_4(ONa)_2 + 2H_2O$
0,05 → 0,15 → 0,1

$\Rightarrow m_{CR} = m_X + m_{NaOH} - m_{H_2O} = 6,9 + 40.0,18 - 18.0,1 = 12,3$ gam

Chuyên đề 10. **ANĐEHIT-XETON-AXIT CACBOXYLIC**

A. LÍ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

I. ANĐEHIT VÀ XETON

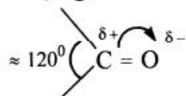
1. Định nghĩa và cấu tạo

a) Định nghĩa

- Anđehit là những hợp chất hữu cơ mà phân tử có chứa nhóm CH=O liên kết v gốc hiđrocacbon hoặc nguyên tử H. Nhóm CHO là nhóm định chức của anđeh được gọi là nhóm cacbanđehit. Ví dụ: HCH=O (fomanđehit), CH_3CH= (axetanđehit), C_6H_5CH=O (benzanđehit), ...
- Xeton là những hợp chất hữu cơ mà phân tử có nhóm >C = O liên kết trự tiếp với hai nguyên tử cacbon. Ví dụ: CH_3–CO–CH_3, CH_3–CO–C_6H_5, ...

b) Cấu tạo

- Nhóm C=O được gọi là nhóm cacbonyl



- Nguyên tử C mang liên kết đôi ở trạng thái lai hóa sp^2.
- Liên kết đôi C=O gồm một liên kết σ và một liên kết π kém bền. Góc giữa c liên kết ở nhóm >C=O giống với góc giữa các liên kết >C=C< tức là ≈ 120^0 Trong khi các liên kết các liên kết C=C hầu như không phân cực, thì liên kết C= bị phân cực mạnh: nguyên tử oxi mang một phần điện tích âm (δ^-), nguyên tử mang một phần điện tích dương (δ^+). Chính vì vậy các phản ứng của nhóm C= có những điểm giống và những điểm khác biệt so với nhóm C=C.

2. Phân loại

- Dựa theo cấu tạo của gốc hiđrocacbon, người ta phân biệt 3 loại hợp ch cacbonyl: no, không no và thơm. Ví dụ: CH_3–CHO ; OHC–CH_2–CHO thuộ anđehit no; CH_2=CH–CHO thuộc loại anđehit không no; C_6H_5CHO thuộc lo anđehit thơm; CH_3COCH_3 thuộc loại xeton no, $C_6H_5COCH_3$ thuộc loại xet thơm, ...
- Công thức tổng quát của anđehit: $R(CHO)_x$ (x ≥ 1) và xeton: $R_a(CO)_xR'_b$.
- Anđehit và xeton là đồng phân của nhau nên công thức tổng quát đều dạng: $C_nH_{2n+2-2k-2x}O_x$ (x ≥ 1; k ≥ 0; n ≥ 1 (anđehit) và n ≥ 3 (xeton))

3. Danh pháp

a) Anđehit: Theo IUPAC

Tên thay thế = Tên hiđrocacbon tương ứng theo mạch chính + al

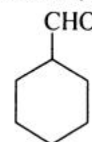
(mạch chính chứa nhóm CHO và luôn ở vị trí số 1)

Tên thông thường = Có nguồn gốc lịch sử, không theo quy luật

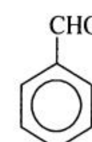
Ví dụ:

Công thức	Tên thay thế	Tên thông thường
HCHO	metanal	anđehit fomic (fomanđehit)
CH_3CHO	etanal	anđehit axetic (axetanđehit)
CH_3CH_2CHO	propanal	anđehit propionic (propionanđehit)
$CH_3(CH_2)_2CHO$	butanal	anđehit butiric (butiranđehit)
$CH_3CH(CH_3)CHO$	2-metylpropanal	anđehit isobutiric (isobutiranđehit)
$CH_3(CH_2)_3CHO$	pentanal	anđehit valeric (valeranđehit)
$CH_3CH(CH_3)CH_2CHO$	3-metylbutanal	anđehit isovaleric (isovaleranđehit)
$CH_3(CH_2)_4CHO$	hexanal	anđehit caproic (caproanđehit)
$CH_3(CH_2)_5CHO$	heptanal	anđehit etantoic (etantoanđehit)
CH_2 = CH - CHO	prop-2-enal	anđehit acrylic (acrolein)
CH_3–CH = CH - CHO	but-2-en-1-al	crotonanđehit (anđehit crotonic)
CH_2 = $C(CH_3)$ - CHO	2-metylprop-2-enal	anđehit metacrylic
OHC–CHO	etan-1,2-đial	anđehit oxalic
OHC–CH_2–CHO	propan-1,3-đial	anđehit malonic
OHC–$(CH_2)_2$–CHO	butan-1,4-đial	anđehit succinic
OHC–$(CH_2)_3$–CHO	pentan-1,5-đial	anđehit glutaric
OHC–$(CH_2)_4$–CHO	hexan-1,6-đial	anđehit ađipic
C_6H_5CHO	benzanđehit	anđehit benzoic (benzanđehit)
$C_6H_5CH_2CHO$	2-phenyletanal	anđehit phenylaxetic (phenylaxetanđehit)
CH_3–CH(OH)CHO	2 - hiđroxyl - propan - 1 - al	anđehit lactic

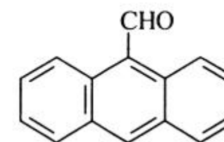
Khi nhóm CHO đính trực tiếp vào một vòng hoặc mạch phức tạp, có thể coi nó như nhóm thế của vòng hoặc mạch đó và gọi nhóm fomyl (tiền tố) hoặc cacbanđehit (hậu tố). Ví dụ:



fomylxiclohexan (xiclohexancacbanđehit)

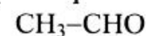


fomylbenzen (benzencacbazit)

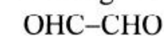


9-fomylantraxen (antraxen-9-cacbanđehit)

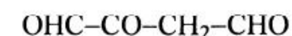
Ngoài ra, nhóm =O của nhóm cacbonyl còn có thể gọi là nhóm oxo, nên có thể gọi tên anđehit theo tên nhóm này, nhất là đối với đianđehit và hợp chất policacbonyl nói chung. Ví dụ:



1-oxoetan



1,2-đioxoetan



1,2,4-trioxobutan

b) Xeton: Theo IUPAC

Tên thay thế = Tên hiđrcacbon tương ứng + on

(mạch chính chứa nhóm >C =O và đánh số thứ tự trên mạch chính sao cho v
trí nhóm này là nhỏ nhất)

Tên gốc - chức = Tên R, R' (a, b, c, ..) + xeton

Ví dụ:

Công thức	Tên gốc-chức	Tên thay thế
$CH_3–CO–CH_3$	đimetyl xeton	propan-2-on
$CH_3–CO–CH_2CH_3$	etyl metyl xeton	butan-2-on
$CH_3–CO–CH=CH_2$	metyl vinyl xeton	but-3-en-2-on
$CH_3–CO–C_6H_5$	metylphenyl xeton	axetylbenzen
$C_6H_5–CO–C_6H_5$	điphenyl xeton	benzoylbenzen

Chú ý: Nhóm $CH_3CO–$: axetyl; $C_6H_5CO–$: benzoyl

4. Tính chất vật lí

• Fomanđehit và axetanđehit là những chất khí không màu, mùi xốc, tan rất tố trong nước và trong các dung môi hữu cơ.

• Axeton là chất lỏng dễ bay hơi, tan vô hạn trong nước và hòa tan được nhiề chất hữu cơ khác nhau.

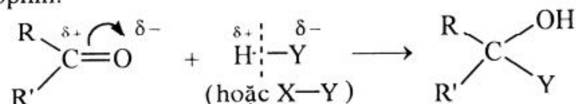
• So với hiđrocacbon có cùng số nguyên tử C trong phân tử, nhiệt độ nón chảy và nhiệt độ sôi của anđehit và xeton cao hơn. Nhưng so với ancol có cùn số nguyên tử C thì lại thấp hơn.

• Mỗi anđehit hoặc xeton thường có mùi riêng biệt, chẳng hạn xitral có mùi sả axeton có mùi thơm nhẹ, menton có mùi bạc hà, anđehit xinamic có mùi quế, .

5. Tính chất hóa học

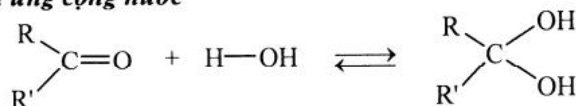
5.1. Phản ứng cộng nucleophin

Do sự phân cực của nối đôi C=O mà anđehit và xeton có thể cộng nhiều tá nhân nucleophin:



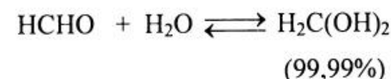
Trong đó HY là H–OH, H–OR", H–CN, $H–SO_3Na$, ..., còn XY thường là cá hợp chất cơ kim như R"MgBr, R"C≡CNa, ...

a) Phản ứng cộng nước

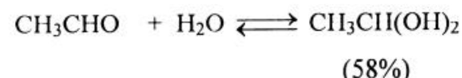


Hợp chất cacbonyl Hợp chất gem-điol

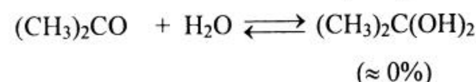
HCHO bị hiđrat hóa gần như hoàn toàn (99,99%), xeton và các đồng đẳng củ fomanđehit cộng với H_2O khó khăn hơn nhiều vì các nhóm ankyl làm giảm kh năng hiđrat hóa. Trái lại, những nhóm hút electron như $–CCl_3$, $–CF_3$, ... đín vào nhóm >C=O làm tăng khả năng hiđrat hóa. Ví dụ:



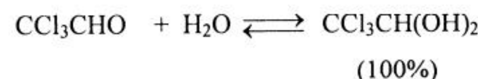
(99,99%)



(58%)



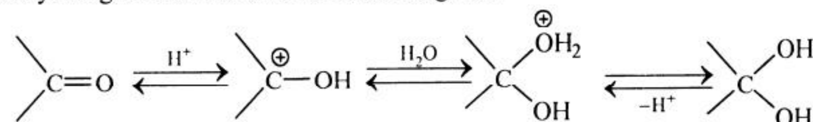
(≈ 0%)



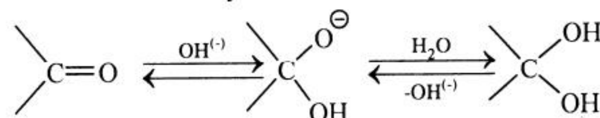
(100%)

Dung dịch fomanđehit 37 - 40% trong nước gọi là fomalin chứa chủ yếu là dạng hiđrat $H_2C(OH)_2$ (99,9%), có khả năng làm đông tụ protein nên được dùng để ngâm bảo quản xác ướp động vật, thuộc da, tẩy uế, ...

Phản ứng hiđrat hóa được xúc tiến bởi axit hoặc bazơ. Vai trò của chất xúc tác axit là hoạt hóa nhóm cacbonyl làm cho điện tích dương ở nguyên tử cacbon-cacbonyl tăng lên và do đó nước dễ tấn công vào.

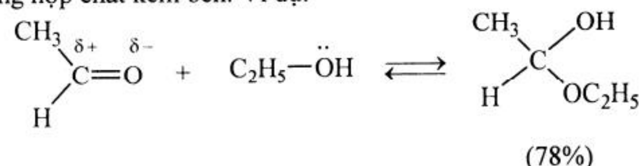


Sự có mặt chất xúc tác bazơ tạo điều kiện thuận lợi cho ion hiđroxi cộng vào nguyên tử cacbon-cacbonyl:



b) Phản ứng cộng ancol

Ancol có thể cộng vào nhóm cacbonyl của anđehit tạo thành semiaxetal. Đó là những hợp chất kém bền. Ví dụ:

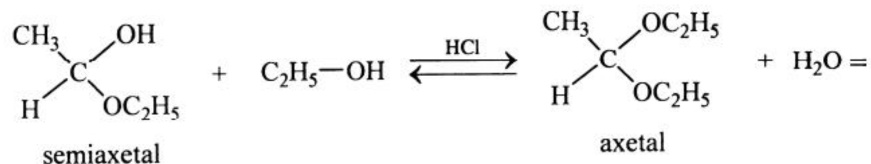


(78%)

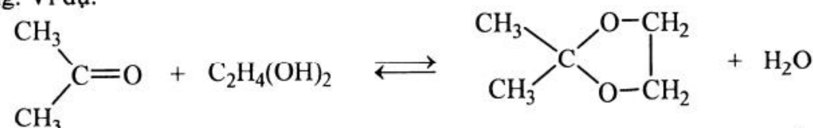
Gốc hiđrocacbon trong phân tử anđehit càng lớn thì khả năng phản ứng cộng ancol càng giảm.

Khi đun nóng với lượng dư ancol (có mặt HCl) thì semiaxetal sẽ tác dụng với một phân tử ancol nữa tạo thành axetal là loại hợp chất bền vững có tính chất tương tự ete.

=

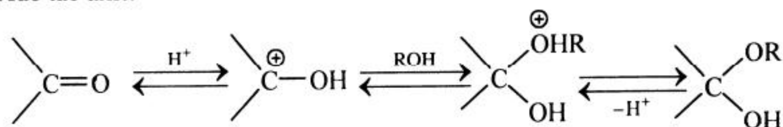


Những hợp chất tương tự axetal của xeton được gọi là xetal. Thông thường người ta không thể điều chế xetal bằng cách cho ancol tác dụng trực tiếp với xeton. Tuy nhiên, xeton có thể tác dụng trực tiếp với 1,2-điol tạo thành xetal vòng. Ví dụ:



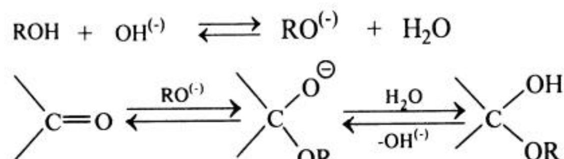
Tương tự như phản ứng cộng nước, phản ứng cộng ancol được xúc tác bằng axit hoặc bazơ theo cơ chế tương tự như trên.

- Xúc tác axit:



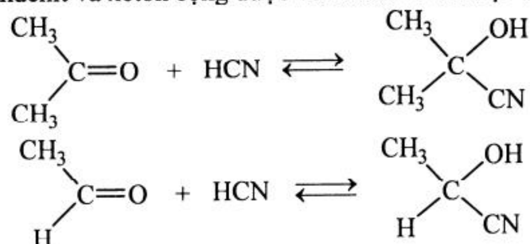
- Xúc tác bazơ:

$$ROH + OH^{(-)} \rightleftarrows RO^{(-)} + H_2O$$



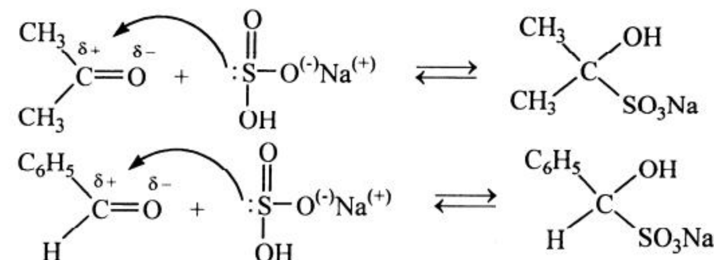
c) Phản ứng cộng hiđro xianua

Nhiều anđehit và xeton cộng được với hiđro xianua tạo thành xianhiđrin. Ví dụ:



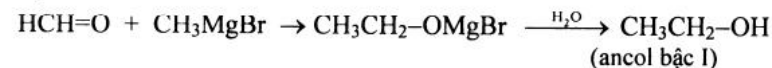
d) Phản ứng cộng natri bisunfit (natri hiđrosunfit)

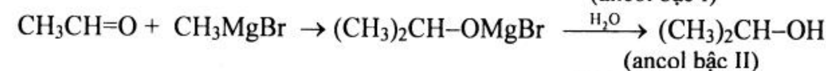
Anđehit và metylxeton tác dụng với natri bisunfit (dung dịch bão hòa trong nước) tạo thành sản phẩm cộng ở trạng thái tinh thể gọi là hợp chất cộng bisunfit. Ví dụ:

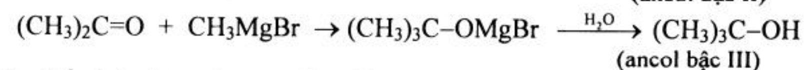


e) Phản ứng cộng hợp chất cơ magie

Phản ứng này có ý nghĩa rất quan trọng trong tổng hợp hữu cơ. Chẳng hạn, thủy phân sản phẩm của phản ứng có thể thu được các ancol có bậc khác nhau. Ví dụ:

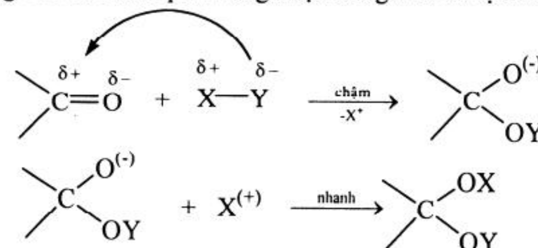






Cơ chế phản ứng cộng nucleophin

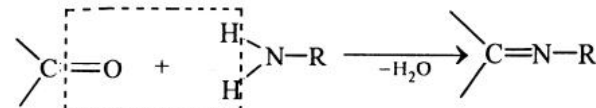
Phản ứng diễn ra qua hai giai đoạn: giai đoạn thứ nhất là giai đoạn chậm, trong đó phần mang điện tích âm của tác nhân nucleophin tấn công vào nguyên tử cacbon của nhóm cacbonyl; tiếp theo là giai đoạn thứ hai diễn ra rất nhanh do anion vừa mới sinh ra ở giai đoạn trước tương tác với tiểu phân mang điện dương của tác nhân phản ứng hoặc dung môi để tạo thành sản phẩm.



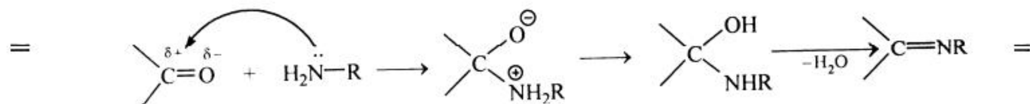
5.2. Phản ứng thế nguyên tử oxi của nhóm cacbonyl

a) Phản ứng ngưng tụ với các dẫn xuất thế một lần của amoniac, RNH_2

Các dẫn xuất $R{-}NH_2$ tác dụng tương đối dễ dàng với anđehit và xeton tạo ra sản phẩm ngưng tụ chứa liên kết đôi C=N.

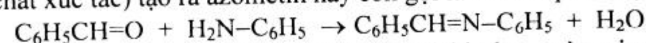


Theo quan điểm hiện nay, ta có thể mô tả cơ chế như sau:

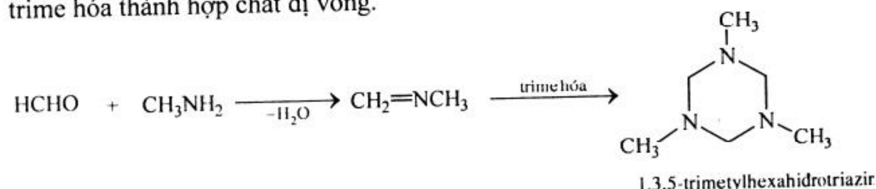


α) Tác dụng với amin bậc nhất

Anđehit tác dụng khá dễ dàng với amin bậc nhất (thông thường không cần dùng chất xúc tác) tạo ra azometin hay còn gọi là bazơ Sip. Ví dụ:



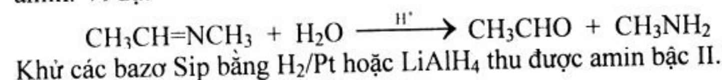
Chú ý rằng, chỉ những bazơ Sip sinh ra từ anđehit thơm và amin thơm mới bền vững. Các bazơ Sip điều chế từ anđehit và amin béo thường không bền, dễ trime hóa thành hợp chất dị vòng.



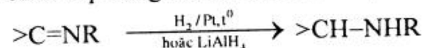
1,3,5-trimetylhexahiđrotriazin

Các xeton rất khó phản ứng với amin bậc một, thường phải dùng chất xúc tác mạnh như $ZnCl_2$, HCl, ...

Khi thủy phân các bazơ Sip điều chế từ anđehit và amin béo sinh ra anđehit và amin. Ví dụ:



Khử các bazơ Sip bằng H_2/Pt hoặc $LiAlH_4$ thu được amin bậc II.

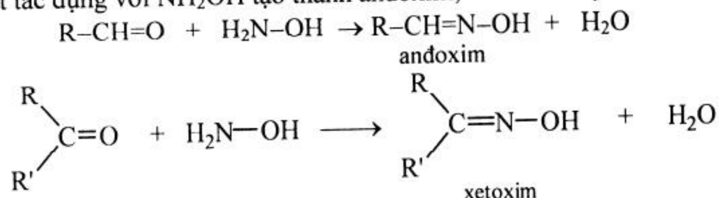


β) Tác dụng với hiđroxylamin, NH_2OH

Anđehit tác dụng với NH_2OH tạo thành anđoxim, còn xeton tạo ra xetoxim:

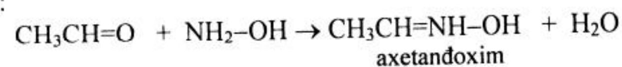
$$R\text{–}CH\text{=}O + H_2N\text{–}OH \rightarrow R\text{–}CH\text{=}N\text{–}OH + H_2O$$

anđoxim

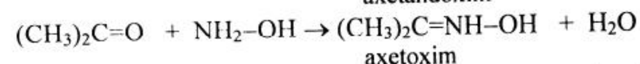


xetoxim

Ví dụ:



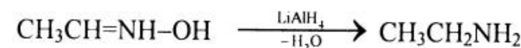
axetanđoxim

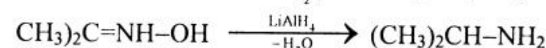


axetoxim

Người ta thường thực hiện phản ứng trong môi trường axit yếu. Trong môi trường axit mạnh phân tách oxim trở lại chất ban đầu.

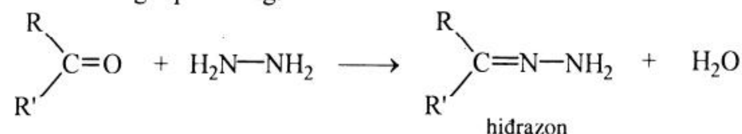
Khử oxim bằng $LiAlH_4$ (hoặc H_2/Pt hay Na/C_2H_5OH) thu được amin bậc I. Ví dụ:



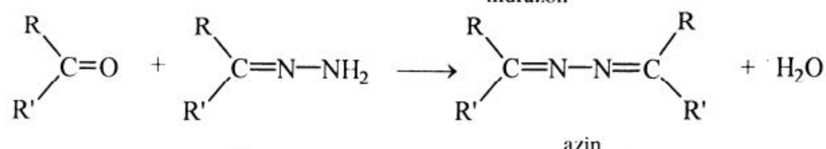


γ) Tác dụng với các hiđrazin

Hiđrazin tác dụng với hợp chất cacbonyl tạo ra hiđrazin hoặc azin tùy theo tỉ lệ mol chất tham gia phản ứng.

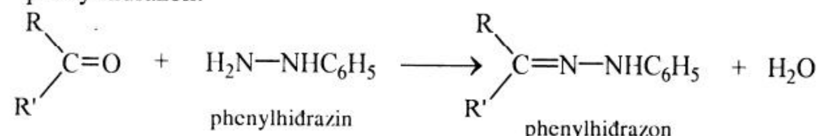


hiđrazon

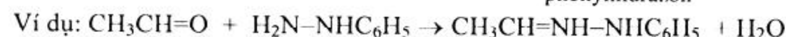


azin

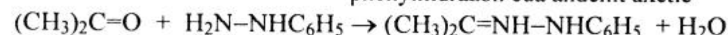
Phenylhiđrazon cũng dễ dàng tác dụng với các hợp chất cacbonyl sinh ra phenylhiđrazon:



phenylhiđrazin phenylhiđrazon



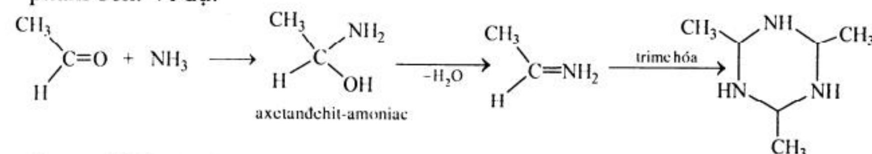
phenylhiđrazon của anđehit axetic



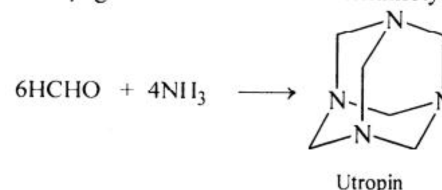
phenylhiđrazon của axeton

δ) Tác dụng với amoniac, NH_3

Phản ứng này diễn ra phức tạp, vì sản phẩm ngưng tụ bị chuyển hóa thành sản phẩm bền. Ví dụ:



Fomanđehit tác dụng với amoniac sinh ra hexametylentetramin hay utropin:



Utropin

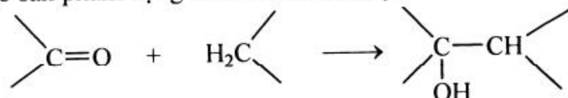
Xeton cũng có phản ứng với NH_3 qua nhiều giai đoạn phức tạp.

b) Phản ứng với hợp chất có nhóm metylen linh động

Anđehit và một số xeton có phản ứng với những hợp chất có nhóm metylen linh động được hoạt hóa bởi nhóm thế hút electron ở vị trí α như >C=O, -COOH, -$COOC_2H_5$, -C≡N, -NO_2, ... Những hợp chất đó gọi là hợp phần metylen.

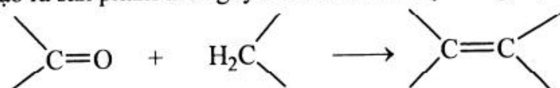
Phản ứng giữa hợp chất cacbonyl với hợp phần metylen tạo ra 3 loại sản phẩm khác nhau.

Một là, tạo sản phẩm cộng vào nhóm cacbonyl.

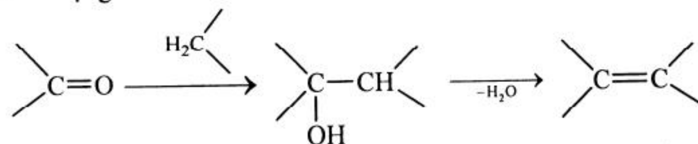


Ta gọi đó là phản ứng cộng anđol hay anđol hóa.

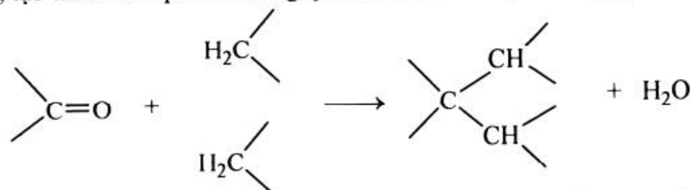
Hai là, tạo ra sản phẩm thế nguyên tử oxi-cacbonyl bằng một nguyên tử cacbon:



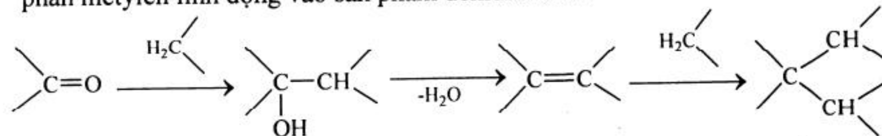
Ta gọi đó là phản ứng ngưng tụ croton hay croton hóa nếu hợp phần metylen là một anđehit hay một xeton. Thực chất, phản ứng thế trên bao gồm hai giai đoạn chính là cộng anđol và đề hiđrat hóa sản phẩm cộng.



Ba là, tạo thành sản phẩm thế nguyên tử oxi-cacbonyl hai nguyên tử cacbon:



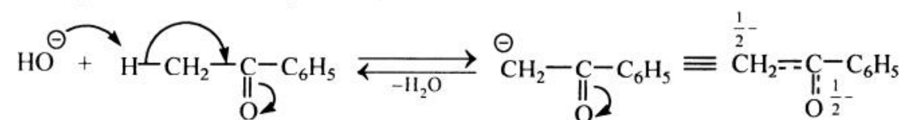
Phản ứng này được gọi là phản ứng Maicơn (Michael). Về thực chất, phản ứng Maicơn gồm ba giai đoạn: cộng anđol, đêhiđrat hóa anđol và cộng một hợp phần metylen linh động vào sản phẩm đềhiđrat hóa.



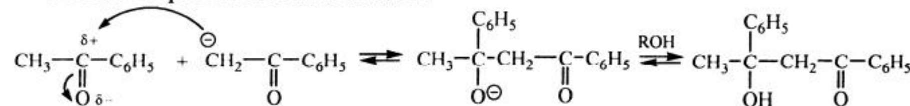
Ba phản ứng trên đều cần có chất xúc tác axit hoặc bazơ. Tùy theo bản chất của các chất đầu và các điều kiện phản ứng mà tương tác giữa hợp chất cacbonyl và hợp phần metylen linh động có thể dừng lại ở giai đoạn cộng anđol hay ngưng tụ croton hoặc sản phẩm Maicơn. Dưới đây sẽ trình bày cơ chế của mỗi giai đoạn trên:

• Cơ chế cộng anđol

Vai trò của bazơ là hoạt hóa hợp phần metylen để cho hợp phần này dễ dàng cộng vào nhóm cacbonyl. Ví dụ:

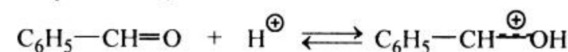


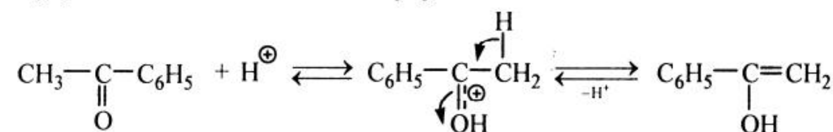
Cacbanion này cộng vào nhóm cacbonyl của phân tử anđehit khác tạo ra anion anđolat rồi proton hóa thành anđol.



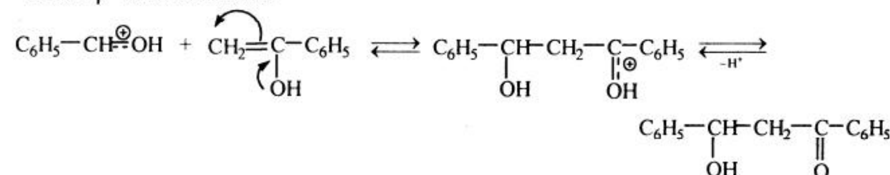
ROH: dung môi (nước, rượu, ...)

Vai trò của chất xúc tác axit là hoạt hóa nhóm cacbonyl và enol hóa hợp phần metylen. Ví dụ:





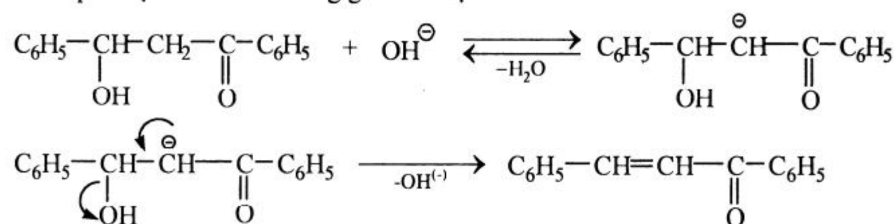
Enol cộng vào anđehit đã được hoạt hóa, rồi sản phẩm cộng bị tách proton thành β–hiđroxixeton:



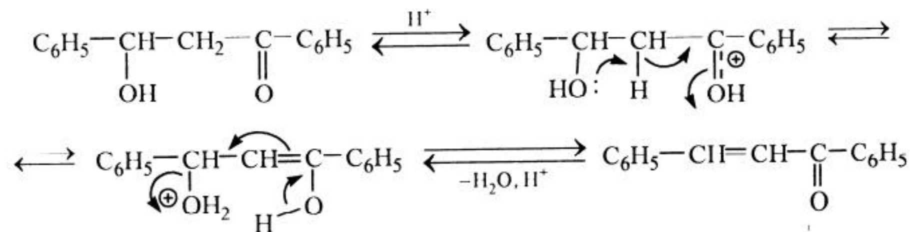
• Cơ chế phản ứng croton hóa

Giai đoạn đềhiđrat hóa có thể xảy ra tiếp ngay sau giai đoạn cộng anđol nhờ tác dụng của bazơ hoặc axit ngay ở nhiệt độ thường hay khi đun nóng.

Trong môi trường bazơ mạnh, phản ứng thường xảy ra theo cơ chế *E1cb* tức là đi qua một cacbanion trung gian. Ví dụ:



Trong môi trường axit, β–hiđroxixeton bị enol hóa, chính enol sinh ra mới bị tách nước thành sản phẩm cuối cùng.



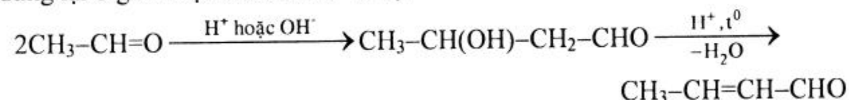
• *Cơ chế phản ứng Maicơn*

Đây là phản ứng cộng nucleophin được xúc tác bằng bazơ mạnh. Vai trò của bazơ là chuyển hợp phần metylen thành cacbanion liên hợp. Cacbanion này sẽ cộng vào nối đôi C=C của hợp chất không no sinh ra trong quá trình phản ứng hoặc mới đưa vào.

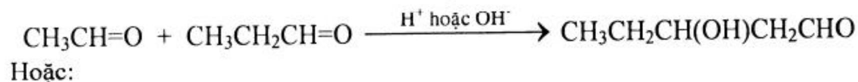
Sau đây, chúng ta sẽ xem xét một số phản ứng:

α) Phản ứng giữa các anđehit với nhau

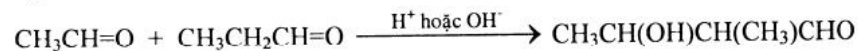
Phản ứng giữa hai phân tử anđehit tạo thành anđol có thể thực hiện nhờ chất xúc tác bazơ (NaOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, ...) hoặc chất xúc tác axit (HCl, H_2SO_4, ...). Anđol thu được dễ bị đehiđrat hóa do đun nóng hoặc do tác dụng của chất xúc tác có sẵn trong môi trường phản ứng. Vì vậy, trong những điều kiện khắc nghiệt hơn (dùng dư xúc tác, nhiệt độ cao) phản ứng ngưng tụ không dừng lại ở giai đoạn anđol hóa. Ví dụ:

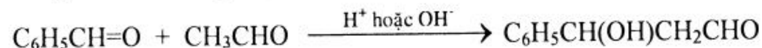


Hai anđehit khác nhau có thể tham gia ngưng tụ với nhau, miễn là một trong hai anđehit có chứa nhóm C–H linh động. Ví dụ:



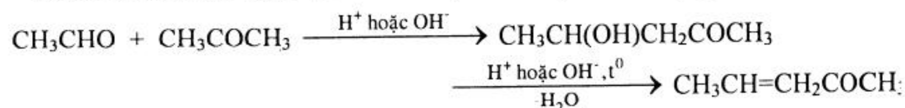
Hoặc:



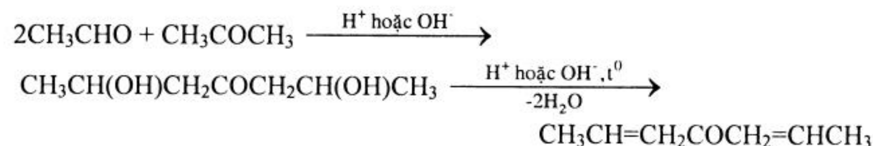


β) Phản ứng giữa anđehit và xeton

Anđehit có thể tác dụng với xeton có nhóm metylen linh động. Ví dụ:

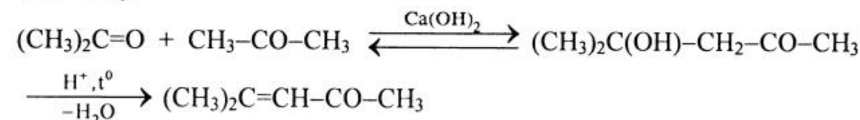


Nếu dùng dư anđehit có thể ngưng tụ từ hai phía:

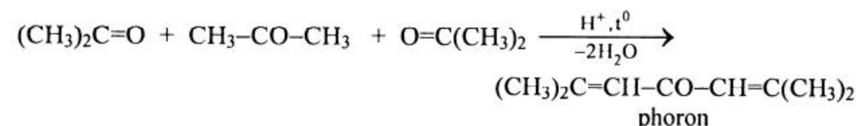


γ) Phản ứng giữa các xeton với nhau

Nhìn chung các xeton khó ngưng tụ với nhau, vì nhóm cacbonyl trong phân tử xeton không những kém hoạt động mà còn bị án ngữ không gian bởi hai nhóm thế. Ví dụ:

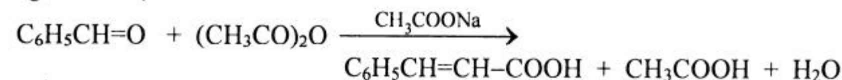


Nếu đun nóng axeton trong môi trường axit thì ngoài mezityl oxit ra người ta còn thu được phoron:

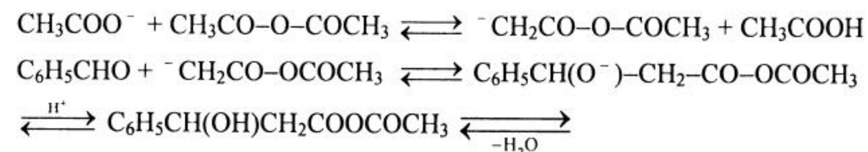


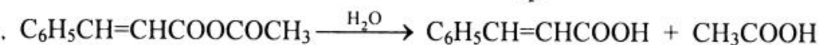
δ) Phản ứng giữa anđehit và dẫn xuất của axit cacboxylic

- *Phản ứng Peckin:* Ngưng tụ anđehit thơm với anhiđrit axit thành axit α,β – không no. Ví dụ:



Cơ chế:

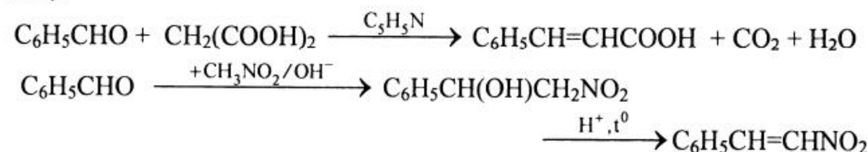




Chú ý: Anđehit dãy béo không tham gia phản ứng Peckin.

- *Phản ứng Knoevenagen:* Anđehit thơm cũng như anđehit thuộc dãy béo, khi có mặt xúc tác bazơ đều có thể ngưng tụ với axit malonic và các hợp chất khác có chứa nhóm metylen linh động, như CH_3NO_2, CH_3CN, $CH_2(COOC_2H_5)_2$, ...

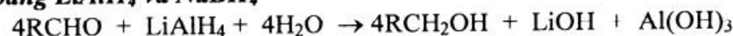
Ví dụ:



5.3. Các phản ứng khử

a) Khử thành ancol

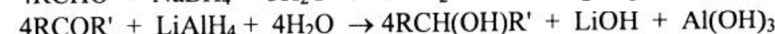
α) Khử bằng $LiAlH_4$ và $NaBH_4$



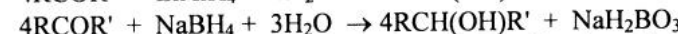
$$4RCHO + LiAlH_4 + 4H_2O \rightarrow 4RCH_2OH + LiOH + Al(OH)_3$$



$$4RCHO + NaBH_4 + 3H_2O \rightarrow 4RCH_2OH + NaH_2BO_3$$

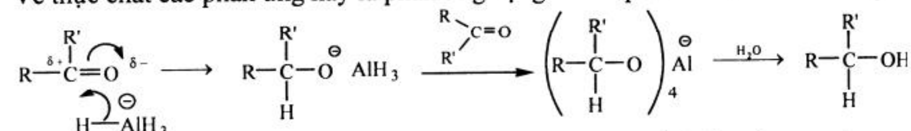


$$4RCOR' + LiAlH_4 + 4H_2O \rightarrow 4RCH(OH)R' + LiOH + Al(OH)_3$$

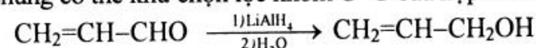


$$4RCOR' + NaBH_4 + 3H_2O \rightarrow 4RCH(OH)R' + NaH_2BO_3$$

Về thực chất các phản ứng này là phản ứng cộng nucleophin vào nhóm cacbonyl:



Các hiđrua kim loại như $LiAlH_4$ thường không khử liên kết bội cacbon-cacbon, v thế chúng có thể khử chọn lọc nhóm C=O của hợp chất cacbonyl chưa no. Ví dụ:

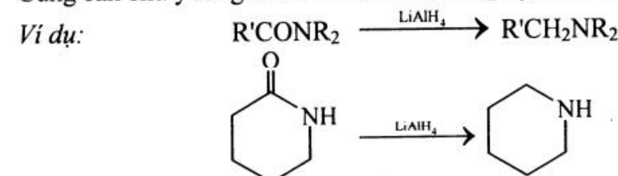


$$CH_2=CH-CHO \xrightarrow[2)H_2O]{1)LiAlH_4} CH_2=CH-CH_2OH$$

Dùng $NaBH_4$ làm chất khử có ưu điểm là tính chọn lựa cao và có thể thực hiệ phản ứng trong môi trường nước. $NaBH_4$ không khử được các nhóm C=C COOH, COOR, $-NO_2$, -CONHR, epoxit, ...

Cũng cần chú ý rằng các amit thế $R'CONR_2$ bị khử bởi $LiAlH_4$ sinh ra amin.

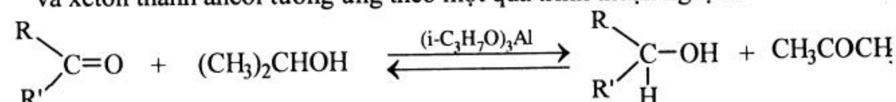
Ví dụ:



$$R'CONR_2 \xrightarrow{LiAlH_4} R'CH_2NR_2$$

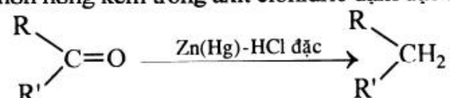
β) Khử bằng isopropylat

Một số ancolat kim loại, đặc biệt là isopropylat nhôm có khả năng khử anđeh và xeton thành ancol tương ứng theo một quá trình thuận nghịch.

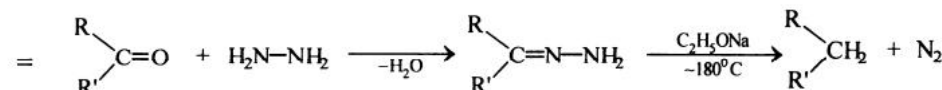


b) Khử thành hiđrocacbon

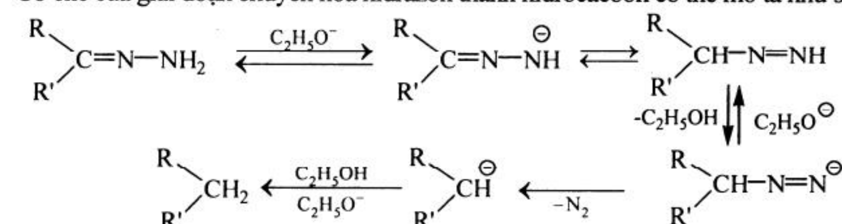
Muốn chuyển nhóm C=O thành nhóm CH_2 có thể dùng phương pháp *Clemmense* tức là dùng hỗn hống kẽm trong axit clohiđric đậm đặc làm chất khử:



Nếu phân tử hợp chất cacbonyl có nhóm thế không bền trong môi trường ax mạnh thì người ta dùng phương pháp *Kizne-Vonfơ*. Theo phương pháp này hợ chất cacbonyl được chuyển hóa thành hiđrazon tương ứng, rồi đun hiđraz với kiềm đặc hoặc etylat natri.

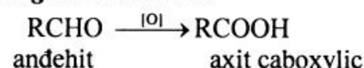


Cơ chế của giai đoạn chuyển hóa hiđrazon thành hiđrocacbon có thể mô tả như sau:



5.4. Các phản ứng oxi hóa

a) Oxi hóa bằng tác nhân vô cơ



$$RCHO \xrightarrow{[O]} RCOOH$$

anđehit   axit caboxylic

Chất oxi hóa có thể là $KMnO_4$, $[Ag(NH_3)_2]^+$ (có trong thuốc thử Tolen), phức Cu^{2+} với ion tactrat (có trong thuốc thử Fehling), nước brom, $Cu(OH)_2/NaOH$, ...

β) Với dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3



$$R(CHO)_x + 2x[Ag(NH_3)_2]OH \xrightarrow{t^0} R(COONH_4)_x + 2xAg\downarrow + 3xNH_3\uparrow + xH_2O$$

Tỉ lệ mol: $n_{anđehit} : n_{Ag} = 1 : 2x$

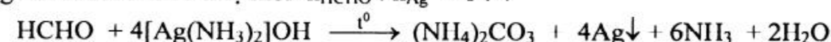
Với anđehit đơn chức (x = 1)



$$RCHO + 2[Ag(NH_3)_2]OH \xrightarrow{t^0} R(COONH_4)_x + 2Ag\downarrow + 3NH_3\uparrow + H_2O$$

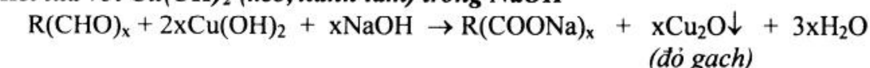
Tỉ lệ mol: $n_{anđehit} : n_{Ag} = 1 : 2$

Riêng với HCHO theo tỉ lệ mol $n_{HCHO} : n_{Ag} = 1 : 4$



$$HCHO + 4[Ag(NH_3)_2]OH \xrightarrow{t^0} (NH_4)_2CO_3 + 4Ag\downarrow + 6NH_3 + 2H_2O$$

γ) Kết tủa với $Cu(OH)_2$ (keo, xanh lam) trong NaOH

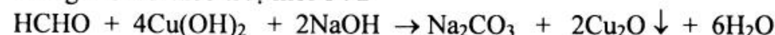


$$R(CHO)_x + 2xCu(OH)_2 + xNaOH \rightarrow R(COONa)_x + xCu_2O\downarrow + 3xH_2O$$

(đỏ gạch)

Tỉ lệ mol: $n_{anđehit} : n_{Cu_2O} = 1 : x$ khi x = 1 → $n_{anđehit} : n_{Cu_2O} = 1 : 1$.

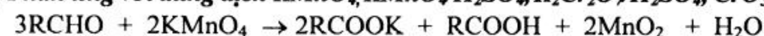
Riêng HCHO theo tỉ lệ mol 1 : 2



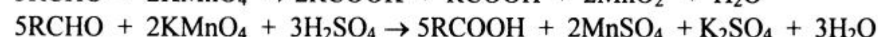
$$HCHO + 4Cu(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + 2Cu_2O\downarrow + 6H_2O$$

Xeton có tính khử yếu hơn anđehit nên không phản ứng được với $AgNO_3/NH_3$ và $Cu(OH)_2/NaOH$.

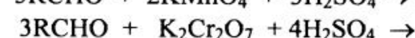
δ) Phản ứng với dung dịch $KMnO_4$, $KMnO_4/H_2SO_4$, $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$, CrO_3/H_2SO_4

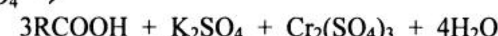


$$3RCHO + 2KMnO_4 \rightarrow 2RCOOK + RCOOH + 2MnO_2 + H_2O$$

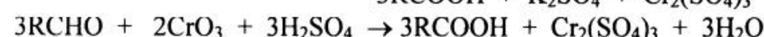


$$5RCHO + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5RCOOH + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$



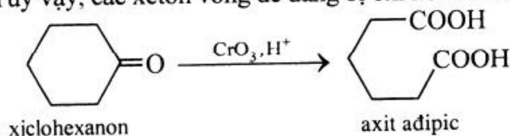


$$3RCHO + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow 3RCOOH + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O$$

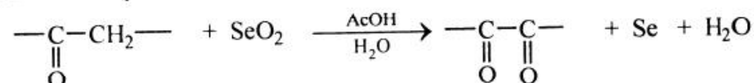


$$3RCHO + 2CrO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3RCOOH + Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Khác với anđehit, xeton tương đối khó bị oxi hóa bởi kali pemanganat và axi cromic. Tuy vậy, các xeton vòng dễ dàng bị oxi hóa thành ddicacboxxylic. Ví dụ:



Đáng chú ý là nhóm α-metylen của xeton cũng như anđehit có thể bị oxi hó thành nhóm cacbonyl thứ hai nhờ tác dụng của selen đioxit.



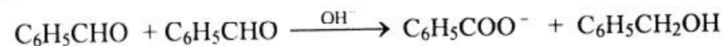
b) Oxi hóa bằng tác nhân hữu cơ

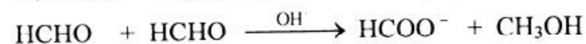
α) Phản ứng Cannizaro: Các anđehit thơm và các anđehit dãy béo không c nguyên tử hiđro ở vị trí α khi tác dụng với dung dịch kiềm đặc (như NaOH) s oxi hóa - khử lẫn nhau tạo thành muối của axit cacboxylic và ancol tương ứn theo sơ đồ:

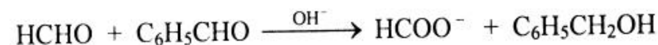
$$2RCHO \xrightarrow{OH^-} RCOO^- + RCH_2OH$$

Ví dụ:

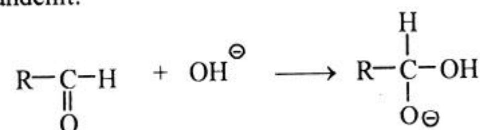




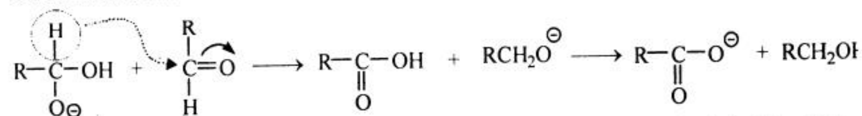




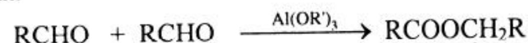
Cơ chế: Thoạt tiên OH^- tác dụng với nguyên tử cacbon-cacbonyl của m phân tử anđehit:



Sau đó anion sinh ra sẽ chuyển ion hiđrua sang nhóm cacbonyl của phân anđehit thứ hai:

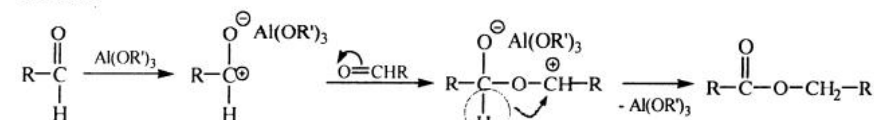


β) Phản ứng Tisenco: Tất cả những anđehit không có hoặc có chứa H_α sẽ tha gia phản ứng tự oxi hóa - khử lẫn nhau, nếu có tác dụng của nhôm ancolat ho titan ancolat.



Nếu dùng hai anđehit khác nhau có thể thu được tới bốn este.

Cơ chế:





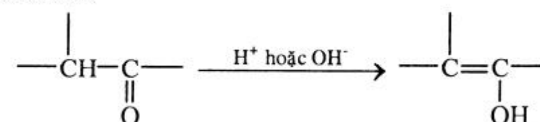
5.3. Các phản ứng thế ở gốc hiđrocacbon

a) Phản ứng thế H_α

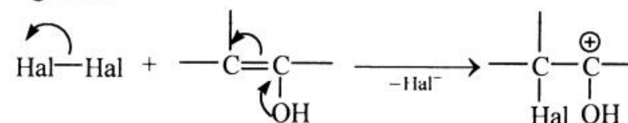
α) Phản ứng halogen hóa

Anđehit và xeton có thể bị halogen hóa ở vị trí α bởi brom, clo hoặc iot, khi có mặt chất xúc tác axit hoặc bazơ. Bản thân anđehit và xeton không trực tiếp tác dụng với halogen mà là các dạng enol của chúng. Vai trò của chất xúc tác là để chuyển dạng cacbonyl thành dạng enol tương ứng. Cơ chế phản ứng gồm ba bước:

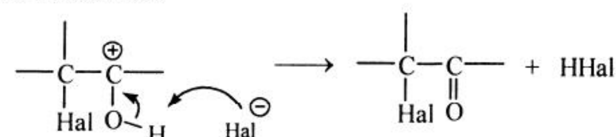
Bước 1: Enol hóa

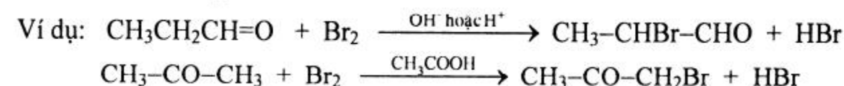


Bước 2: Halogen hóa



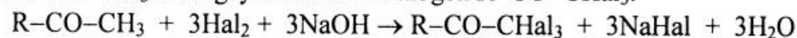
Bước 3: Proton hóa



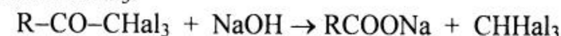


Khi halogen hóa các xeton không đối xứng thứ tự các vị trí α được ưu tiên halogen hóa là $CH > CH_2 > CH_3$; tuy vậy ta luôn được một hỗn hợp các sản phẩm. Khi dùng dư halogen ta có thể thế được hết các nguyên tử H_α.

Trường hợp halogen hóa trong môi trường kiềm các dẫn xuất metyl cacbonyl kiểu $R-CO-CH_3$ cho ngay dẫn xuất trihalogen $R-CO-CHal_3$.



Dẫn xuất trihalogen tiếp tục bị phân cắt *halofom* thành muối RCOONa và halofom $CHHal_3$.



Phản ứng trên được gọi là phản ứng *halofom*. Phản ứng iođofom được dùng để nhận biết R–CO–CH_3 vì CHI_3 là chất rắn, màu vàng sáng, ít tan trong nước và có mùi đặc trưng.

β) Phản ứng aminoankyl hóa xeton (phản ứng Mannic)

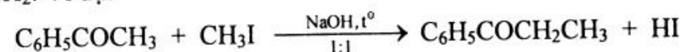
Các xeton có chứa H_α tác dụng với fomanđehit và amin bậc II tạo thành β-aminoxeton tương ứng. Ví dụ:



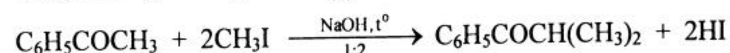
$$C_6H_5COCH_3 + HCHO + HN(CH_3)_2 \xrightarrow{HCl} C_6H_5COCH_2CH_2N(CH_3)_2 + H_2O$$

γ) Phản ứng metyl hóa xeton (phản ứng Nefơ)

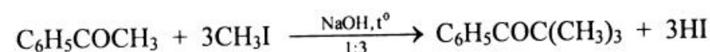
Xeton khá bền vững trong môi trường kiềm, do đó người ta có thể metyl hóa các xeton ở vị trí α nhờ tác dụng của CH_3I có mặt chất xúc tác NaOH hoặc $NaNH_2$. Ví dụ:



$$C_6H_5COCH_3 + CH_3I \xrightarrow[1:1]{NaOH, t^0} C_6H_5COCH_2CH_3 + HI$$

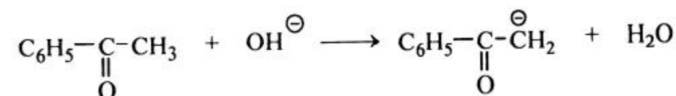


$$C_6H_5COCH_3 + 2CH_3I \xrightarrow[1:2]{NaOH, t^0} C_6H_5COCH(CH_3)_2 + 2HI$$

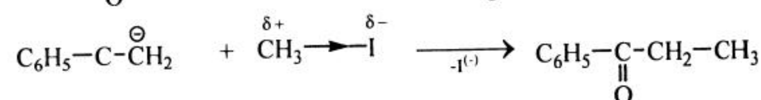


$$C_6H_5COCH_3 + 3CH_3I \xrightarrow[1:3]{NaOH, t^0} C_6H_5COC(CH_3)_3 + 3HI$$

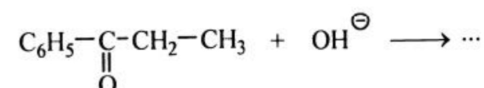
Cơ chế:



$$C_6H_5-CO-CH_3 + OH^{\ominus} \longrightarrow C_6H_5-CO-\overset{\ominus}{C}H_2 + H_2O$$



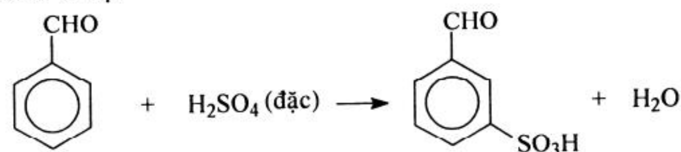
$$C_6H_5-CO-\overset{\ominus}{C}H_2 + \overset{\delta+}{CH_3}\rightarrow\overset{\delta-}{I} \xrightarrow[-I^{(-)}]{} C_6H_5-CO-CH_2-CH_3$$



$$C_6H_5-CO-CH_2-CH_3 + OH^{\ominus} \longrightarrow \cdots$$

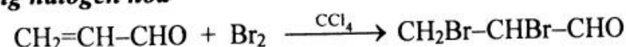
b) Phản ứng thế ở nhân thơm

Nhóm cacbonyl gắn trực tiếp vào nhân thơm là những nhóm phản hoạt hóa và định hướng cho nhóm thế mới vào vị trí *meta* trong phản ứng thế electron phin vào nhân thơm. Ví dụ:



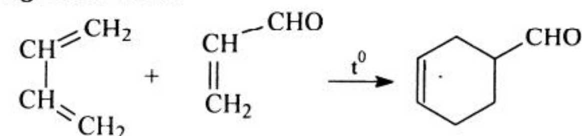
c) Phản ứng riêng của nhóm C=C

α) Phản ứng halogen hóa

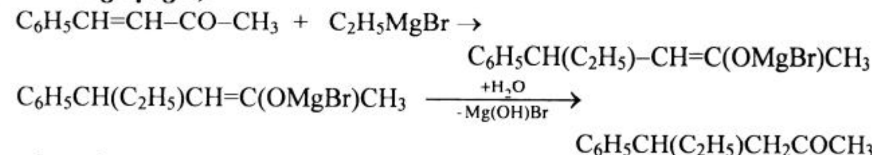


$$CH_2=CH-CHO + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} CH_2Br-CHBr-CHO$$

β) Phản ứng Đinxơ-Anđơ



γ) Phản ứng cộng 1,4



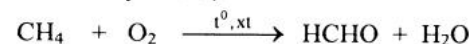
$$C_6H_5CH=CH-CO-CH_3 + C_2H_5MgBr \rightarrow C_6H_5CH(C_2H_5)-CH=C(OMgBr)CH_3$$

$$C_6H_5CH(C_2H_5)CH=C(OMgBr)CH_3 \xrightarrow[-Mg(OH)Br]{+H_2O} C_6H_5CH(C_2H_5)CH_2COCH_3$$

6. Điều chế

a) Từ ankan

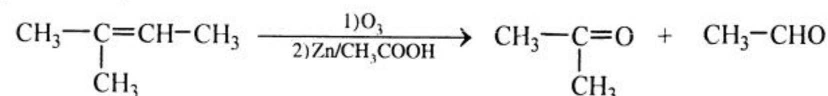
Trong những điều kiện thích hợp, ankan bị oxi hóa không hoàn toàn tạo thành hợp chất cacbonyl. Ví dụ:



$$CH_4 + O_2 \xrightarrow{t^0, xt} HCHO + H_2O$$

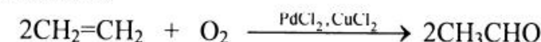
b) Từ anken

Anken bị oxi hóa đứt mạch thành hợp chất cacbonyl trong phản ứng ozon phân. Ví dụ:



$$CH_3-C(CH_3)=CH-CH_3 \xrightarrow[2)Zn/CH_3COOH]{1)O_3} CH_3-C(CH_3)=O + CH_3-CHO$$

Oxi hóa etilen nhờ chất xúc tác $PdCl_2$ và $CuCl_2$ là phương pháp hiện đại sản xuất axetanđehit:



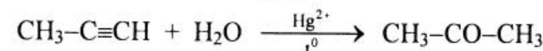
$$2CH_2=CH_2 + O_2 \xrightarrow{PdCl_2, CuCl_2} 2CH_3CHO$$

c) Từ ankin

Hiđrat hóa axetilen thu được anđehit axetic, còn các ankin khác cho xeton nhờ tác dụng xúc tác của muối thủy ngân (II). Ví dụ:



$$CH\equiv CH + H_2O \xrightarrow[80^0C]{HgSO_4} CH_3CHO$$



$$CH_3-C\equiv CH + H_2O \xrightarrow[t^0]{Hg^{2+}} CH_3-CO-CH_3$$

d) Hiđrofomyl hóa anken

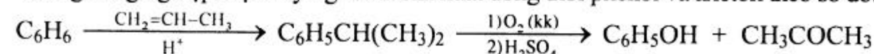
Khi đun anken với hỗn hợp CO + H_2 (xúc tác: $[Co(CO)_4]_2$) ta sẽ thu được anđehit. Ví dụ:



$$CH_2=CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow{[Co(CO)_4]_2} CH_3CH_2CHO$$

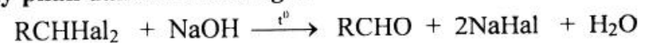
e) Từ benzen

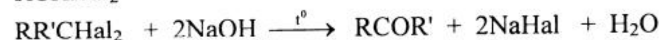
Trong công nghiệp hiện nay người ta sản xuất đồng thời phenol và axeton theo sơ đồ:



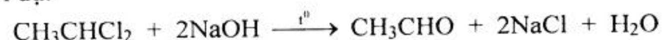
$$C_6H_6 \xrightarrow[H^+]{CH_2=CH-CH_3} C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow[2)H_2SO_4]{1)O_2 (kk)} C_6H_5OH + CH_3COCH_3$$

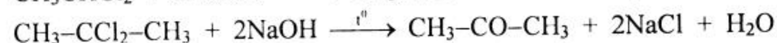
2. Thủy phân dẫn xuất đihalogen


$$RCHHal_2 + NaOH \xrightarrow{t^0} RCHO + 2NaHal + H_2O$$


$$RR'CHal_2 + 2NaOH \xrightarrow{t^0} RCOR' + 2NaHal + H_2O$$

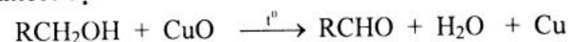
Ví dụ:

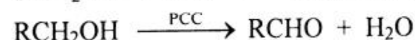

$$CH_3CHCl_2 + 2NaOH \xrightarrow{t^0} CH_3CHO + 2NaCl + H_2O$$


$$CH_3{-}CCl_2{-}CH_3 + 2NaOH \xrightarrow{t^0} CH_3{-}CO{-}CH_3 + 2NaCl + H_2O$$

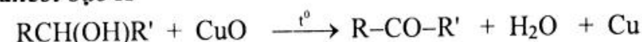
3. Oxi hóa ancol

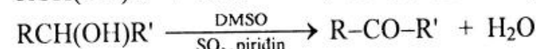
a) Oxi hóa ancol bậc I

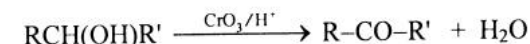

$$RCH_2OH + CuO \xrightarrow{t^0} RCHO + H_2O + Cu$$

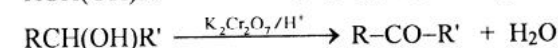

$$RCH_2OH \xrightarrow{PCC} RCHO + H_2O$$

b) Oxi hóa ancol bậc II


$$RCH(OH)R' + CuO \xrightarrow{t^0} R{-}CO{-}R' + H_2O + Cu$$

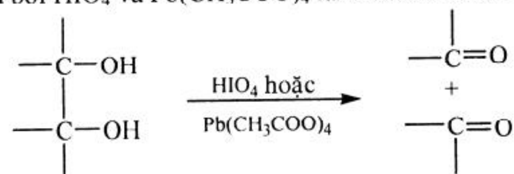

$$RCH(OH)R' \xrightarrow[SO_3,\,piridin]{DMSO} R{-}CO{-}R' + H_2O$$


$$RCH(OH)R' \xrightarrow{CrO_3/H^+} R{-}CO{-}R' + H_2O$$

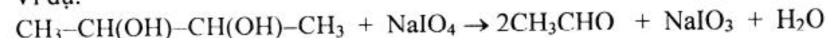

$$RCH(OH)R' \xrightarrow{K_2Cr_2O_7/H^+} R{-}CO{-}R' + H_2O$$

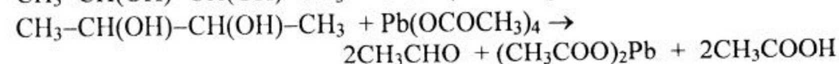
c) Oxi hóa 1,2 - điol

Các 1,2-điol có tính đặc thù khác với các điol khác và monoancol ở chỗ chúng bị oxi hóa bởi HIO_4 và $Pb(CH_3COO)_4$ làm đứt liên kết >C(OH)–(HO)C<.

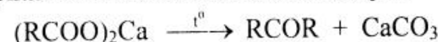


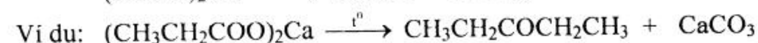
Ví dụ:


$$CH_3{-}CH(OH){-}CH(OH){-}CH_3 + NaIO_4 \rightarrow 2CH_3CHO + NaIO_3 + H_2O$$


$$CH_3{-}CH(OH){-}CH(OH){-}CH_3 + Pb(OCOCH_3)_4 \rightarrow$$
$$2CH_3CHO + (CH_3COO)_2Pb + 2CH_3COOH$$

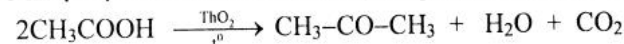
4. Nhiệt phân muối canxi của axit cacboxylic

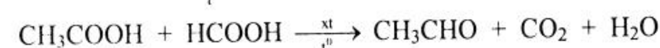

$$(RCOO)_2Ca \xrightarrow{t^0} RCOR + CaCO_3$$


Ví dụ: $(CH_3CH_2COO)_2Ca \xrightarrow{t^0} CH_3CH_2COCH_2CH_3 + CaCO_3$

5. Nhiệt phân axit cacboxylic

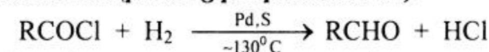
Cho hơi axit cacboxylic đi qua chất xúc tác (mangan oxit, thori oxit, titan oxit,...) ở nhiệt độ 300 - 400^{0}C sẽ thu được hợp chất cacbonyl. Ví dụ:


$$2CH_3COOH \xrightarrow[t^0]{ThO_2} CH_3{-}CO{-}CH_3 + H_2O + CO_2$$

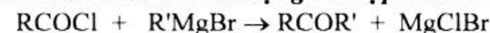

$$CH_3COOH + HCOOH \xrightarrow[t^0]{xt} CH_3CHO + CO_2 + H_2O$$

6. Đi từ dẫn xuất của axit cacboxylic

a) Khử clorua axit (phương pháp Rozenmun)


$$RCOCl + H_2 \xrightarrow[\sim 130^0C]{Pd,S} RCHO + HCl$$

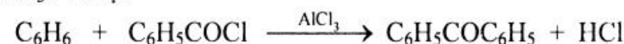
b) Cho dẫn xuất axit tác dụng với hợp chất cơ - magie

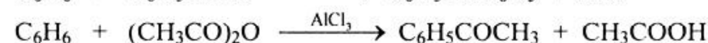

$$RCOCl + R'MgBr \rightarrow RCOR' + MgClBr$$


$$RMgBr + HCOOC_2H_5 \rightarrow RCH(OMgBr)OC_2H_5 \xrightarrow{H_2O}$$
$$RCHO + Mg(OH)Br + C_2H_5OH$$

7. Ankyl hóa nhân thơm (phương pháp Friđen- Crap)

Cho clorua axit hoặc anhiđrit axit tác dụng với hợp chất thơm, có mặt chất xúc tác $AlCl_3$. Ví dụ:


$$C_6H_6 + C_6H_5COCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COC_6H_5 + HCl$$


$$C_6H_6 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCH_3 + CH_3COOH$$

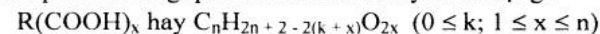
II. AXIT CACBOXYLIC

1. Định nghĩa

Axit cacboxylic là những hợp chất hữu cơ mà phân tử có nhóm cacboxyl (COOH) liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon hoặc nguyên tử hiđro.

2. Công thức phân tử tổng quát

Công thức phân tử tổng quát của axit cacboxylic có dạng:


$$R(COOH)_x \text{ hay } C_nH_{2n+2-2(k+x)}O_{2x} \quad (0 \le k;\ 1 \le x \le n)$$

- $x = 1 \Rightarrow$ axit cacboxylic đơn chức: RCOOH hay $C_nH_{2n-2k}O_2$
- $k = 0 \Rightarrow$ axit cacboxylic no, mạch hở: $R(COOH)_x$ hay $C_nH_{2n+2-2x}O_{2x}$
- $k = 0$, $x = 1 \Rightarrow$ axit cacboxylic no, đơn chức, mạch hở: RCOOH hay $C_nH_{2n}O_2$.

3. Danh pháp

a) Tên thay thế

Axit + tên hiđrocacbon tương ứng + oic

(mạch chính bắt đầu từ nguyên tử C của nhóm COOH)

b) Tên thông thường

Liên quan đến nguồn gốc tìm ra, không có tính hệ thống

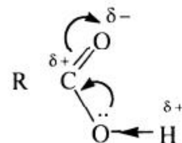
Ví dụ:

Công thức	Tên thay thế *Axit + hiđrua nền + oic hay* *Axit + hiđrua nền + cacboxylic*	Tên thông thường *Axit + ... + ic*
HCOOH	Axit metanoic	Axit fomic
CH_3COOH	Axit etanoic	Axit axetic
CH_3CH_2COOH	Axit propanoic	Axit propionic
$CH_3(CH_2)_2COOH$	Axit butanoic	Axit butiric
$CH_3CH(CH_3)COOH$	Axit 2 - metylpropanoic	Axit isobutiric
$CH_3(CH_2)_3COOH$	Axit pentanoic	Axit valeric

$CH_3CH(CH_3)CH_2COOH$	Axit 3 - metylbutanoic	Axit isovaleric
$CH_3(CH_2)_4COOH$	Axit hexanoic	Axit caproic
$CH_3(CH_2)_5COOH$	Axit heptanoic	Axit enantoic
$CH_2 = CH - COOH$	Axit prop - 2 - en - 1 - oic	Axit acrylic
$CH_2 = C(CH_3)-COOH$	Axit 2 - metyl prop - 2 - en - 1 - oic	Axit metacrylic
HOOC - COOH	Axit etan - 1,2 - đioic	Axit oxalic
$HOOC - CH_2 - COOH$	Axit propan - 1,3 - đioic	Axit malonic
$HOOC - (CH_2)_2 - COOH$	Axit butan - 1,4 - đioic	Axit sucxinic
$HOOC - (CH_2)_3 - COOH$	Axit pentan - 1,5 - đioic	Axit glutaric
$HOOC - (CH_2)_4 -COOH$	Axit hexan - 1,6 - đioic	Axit ađipic
C_6H_5COOH	Axit benzoic	Axit benzoic
$CH_3 - CH(OH)COOH$	Axit 2 - hiđroxyl - propan - 1 - oic	Axit lactic

4. Cấu trúc và tính chất vật lí

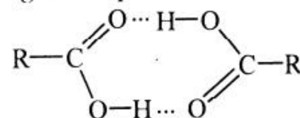
• Do hiệu ứng liên hợp n - π giữa cặp electron n tự do trên nguyên tử O của nhóm OH với electron π của nối đôi C=O làm cho mật độ electron ở nhóm cacboxyl (COOH) dịch chuyển theo chiều mũi tên cong:



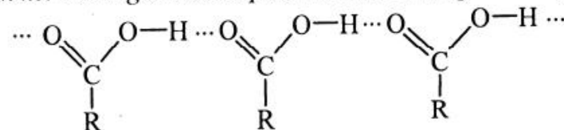
Hệ quả là nguyên tử hiđro ở nhóm OH axit trở nên linh động hơn ở nhóm OH ancol, phenol và phản ứng của nhóm C=O axit cũng không còn giống như nhóm C=O anđehit, xeton.

• Ở điều kiện thường, tất cả các axit cacboxylic đều là những chất lỏng hoặc chất rắn. Điểm sôi của các axit cacboxylic cao hơn của anđehit, xeton và ancol có cùng số nguyên tử cacbon. Nguyên nhân là do sự phân cực của nhóm cacboxyl và sự tạo thành liên kết hiđro giữa các phân tử axit với nhau. Ví dụ:

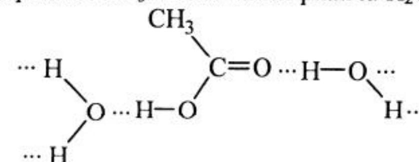
a) Liên kết hiđro giữa hai phân tử RCOOH ở trạng thái hơi.



b) Liên kết hiđro giữa nhiều phân tử axit ở trạng thái lỏng:



• Axit cacboxylic cũng tạo liên kết hiđro với nước và nhiều chất khác. Ví dụ: Liên kết hiđro giữa phân tử CH_3COOH và các phân tử H_2O trong dung dịch nước.



• Các axit fomic, axetic, propionic tan vô hạn trong nước. Khi số nguyên tử cacbon tăng lên thì độ tan trong nước giảm. Mỗi axit cacboxylic có vị chua riêng biệt như axit axetic có vị chua giấm, axit xitric có vị chua chanh, axit oxalic có vị chua me, axit tatric có vị chua nho,...

5. Công thức tính số đồng phân cấu tạo là axit no, đơn chức, mạch hở

Số đồng phân axit $C_nH_{2n}O_2 = 2^{n-3}$ $(2 < n < 7)$

Ví dụ: Tính số đồng phân cấu tạo là axit cacboxylic ứng với các công thức sau: $C_3H_6O_2$, $C_4H_8O_2$, $C_5H_{10}O_2$. Viết công thức cấu tạo các đồng phân đó.

Giải

Số đồng phân cấu tạo là axit cacboxylic:

• $C_3H_6O_2 = 2^{3-3} = 1$



$CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH$

• $C_4H_8O_2 = 2^{4-3} = 2$

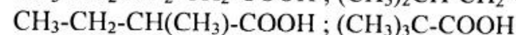


$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$; $(CH_3)_2CH\text{-}COOH$

• $C_5H_{10}O_2 = 2^{5-3} = 4$



$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$; $(CH_3)_2CH\text{-}CH_2\text{-}COOH$;

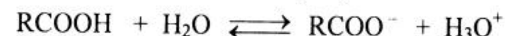


$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}COOH$; $(CH_3)_3C\text{-}COOH$

6. Tính chất hóa học

6.1. Tính axit

• Trong dung dịch H_2O, axit cacboxylic phân li theo cân bằng:



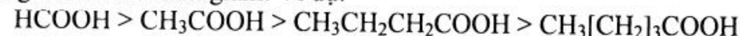
$$RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{[RCOO^-].[H_3O^+]}{[RCOOH]} \text{ và } pK_a = -\lg K_a$$

Lực axit càng lớn thì K_a càng lớn hay pK_a càng nhỏ.

Tính axit phụ thuộc vào sự phân cực liên kết O–H và do đó phụ thuộc vào gốc R.

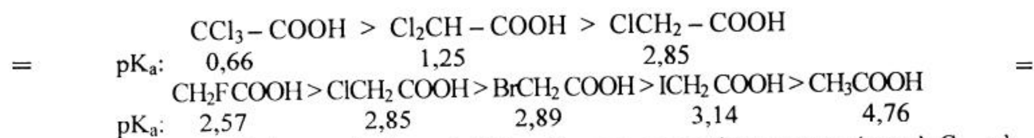
• Nếu R chứa nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử đẩy electron sẽ làm giảm điện tích dương (δ+) trên nguyên tử C của nhóm COOH nên sự phân cực của liên kết O–H giảm và tính axit giảm. Ví dụ:



$HCOOH > CH_3COOH > CH_3CH_2CH_2COOH > CH_3[CH_2]_3COOH$

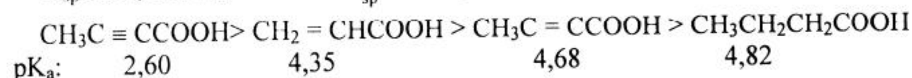
pK_a: 3,75 4,76 4,81 4,83

• Nếu gốc R chứa nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử hút electron sẽ làm tăng điện tích dương (δ+) trên nguyên tử C của nhóm COOH và do đó liên kết O–H càng phân cực và tính axit tăng. Ví dụ:



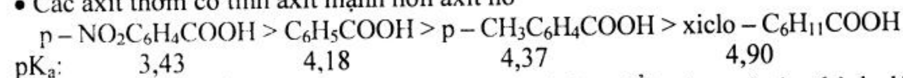
$$CCl_3-COOH > Cl_2CH-COOH > ClCH_2-COOH$$
$$pK_a: \quad 0{,}66 \qquad 1{,}25 \qquad 2{,}85$$
$$CH_2FCOOH > ClCH_2COOH > BrCH_2COOH > ICH_2COOH > CH_3COOH$$
$$pK_a: \quad 2{,}57 \qquad 2{,}85 \qquad 2{,}89 \qquad 3{,}14 \qquad 4{,}76$$

- Các axit không no thường có tính axit mạnh hơn axit no tương ứng vì C_{sp^2} và C_{sp} có độ âm điện lớn hơn C_{sp^3}. Ví dụ:



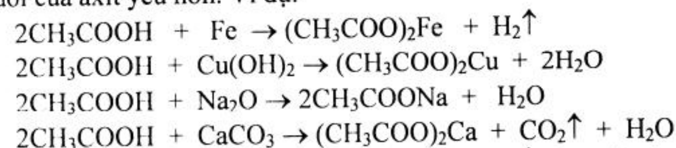
$$CH_3C\equiv CCOOH > CH_2=CHCOOH > CH_3C=CCOOH > CH_3CH_2CH_2COOH$$
$$pK_a: \quad 2{,}60 \qquad 4{,}35 \qquad 4{,}68 \qquad 4{,}82$$

- Các axit thơm có tính axit mạnh hơn axit no



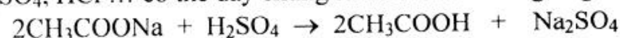
$$p-NO_2C_6H_4COOH > C_6H_5COOH > p-CH_3C_6H_4COOH > xiclo-C_6H_{11}COOH$$
$$pK_a: \quad 3{,}43 \qquad 4{,}18 \qquad 4{,}37 \qquad 4{,}90$$

- Các phản ứng thể hiện tính axit: dung dịch axit làm đổi màu quỳ tím thành đỏ phản ứng với bazơ, oxit bazơ, kim loại hoạt động mạnh hơn H, phản ứng với muối của axit yếu hơn. Ví dụ:



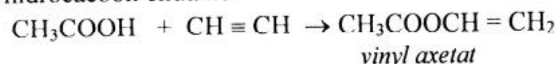
$$2CH_3COOH + Fe \rightarrow (CH_3COO)_2Fe + H_2\uparrow$$
$$2CH_3COOH + Cu(OH)_2 \rightarrow (CH_3COO)_2Cu + 2H_2O$$
$$2CH_3COOH + Na_2O \rightarrow 2CH_3COONa + H_2O$$
$$2CH_3COOH + CaCO_3 \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + CO_2\uparrow + H_2O$$

Chú ý: Axit cacboxylic nói chung chỉ là các axit yếu, do đó các axit mạnh như H_2SO_4, HCl … có thể đẩy chúng ra khỏi muối tương ứng:



$$2CH_3COONa + H_2SO_4 \rightarrow 2CH_3COOH + Na_2SO_4$$

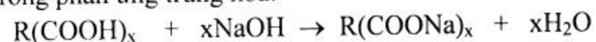
- Axit hữu cơ cũng có thể đóng vai trò tác nhân cộng trong phản ứng kết hợp với hiđrocacbon chưa no.



$$CH_3COOH + CH\equiv CH \rightarrow CH_3COOCH=CH_2$$

vinyl axetat

- Trong phản ứng trung hòa:



$$R(COOH)_x + xNaOH \rightarrow R(COONa)_x + xH_2O$$

– Nếu một hỗn hợp 2 axit tác dụng với NaOH mà $n_{NaOH} > n_{2axit}$

⇒ ít nhất một trong 2 axit là đa chức.

– Khối lượng 1 mol muối nặng hơn 1 mol axit là:

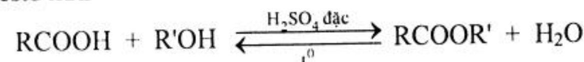
$$23 - 1 = 22 \text{ gam}$$

$$\Rightarrow m_{muối} - m_{axit} = 22.n_{NaOH} \Rightarrow n_{NaOH} = \frac{m_{muối} - m_{axit}}{22}$$

Hệ thức trên vẫn đúng cho hỗn hợp axit đơn chức hay đa chức.

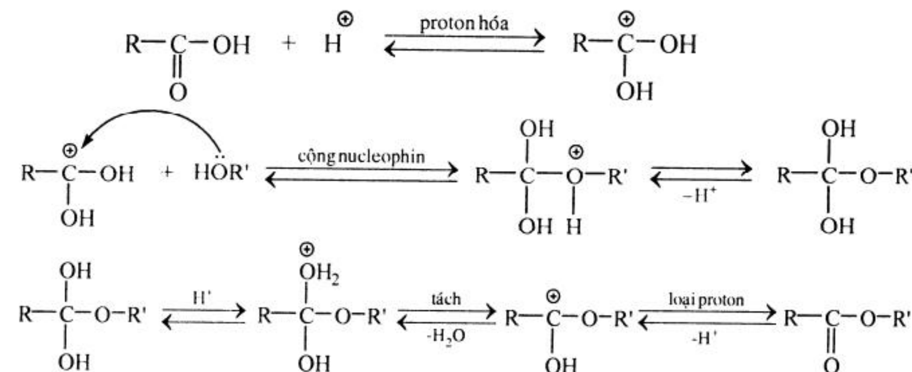
6.2. Phản ứng ở nhóm cacbonyl của axit cacboxylic

a) Phản ứng este hóa

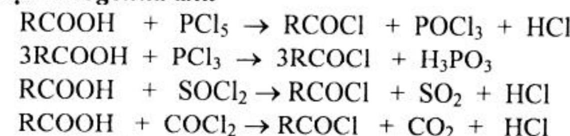


$$RCOOH + R'OH \underset{t^0}{\overset{H_2SO_4\ đặc}{\rightleftharpoons}} RCOOR' + H_2O$$

Phản ứng trên xảy ra theo cơ chế thế nucleophin lưỡng phân tử $S_N2(CO)$ như sau

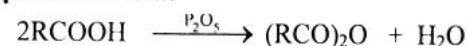


b) Phản ứng tạo halogenua axit



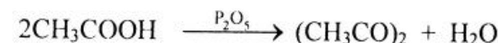
$$RCOOH + PCl_5 \rightarrow RCOCl + POCl_3 + HCl$$
$$3RCOOH + PCl_3 \rightarrow 3RCOCl + H_3PO_3$$
$$RCOOH + SOCl_2 \rightarrow RCOCl + SO_2 + HCl$$
$$RCOOH + COCl_2 \rightarrow RCOCl + CO_2 + HCl$$

c) Phản ứng tạo anhiđrit axit



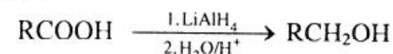
$$2RCOOH \xrightarrow{P_2O_5} (RCO)_2O + H_2O$$

Ví dụ:



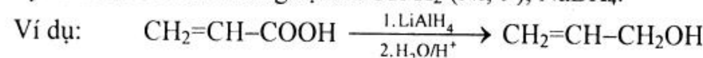
$$2CH_3COOH \xrightarrow{P_2O_5} (CH_3CO)_2 + H_2O$$

d) Phản ứng khử



$$RCOOH \xrightarrow[2.H_2O/H^+]{1.LiAlH_4} RCH_2OH$$

Lưu ý: Nhóm COOH không bị khử bởi H_2 (Ni, t^0), $NaBH_4$.



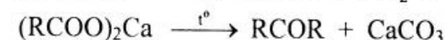
Ví dụ: $CH_2=CH-COOH \xrightarrow[2.H_2O/H^+]{1.LiAlH_4} CH_2=CH-CH_2OH$

6.3. Phản ứng đềcacboxyl hóa

a) Nhiệt phân axit cacboxylic hay muối cacboxylat

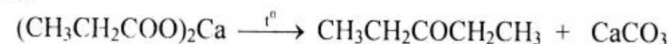


$$2RCOOH \xrightarrow{xt,t^0} RCOR + CO_2 + H_2O$$

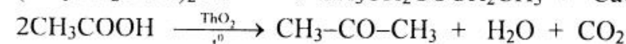


$$(RCOO)_2Ca \xrightarrow{t^0} RCOR + CaCO_3$$

Ví dụ:

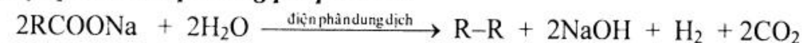


$$(CH_3CH_2COO)_2Ca \xrightarrow{t^0} CH_3CH_2COCH_2CH_3 + CaCO_3$$



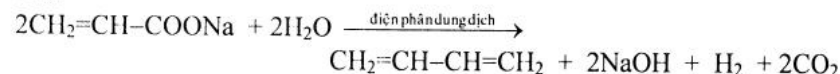
$$2CH_3COOH \xrightarrow[t^0]{ThO_2} CH_3-CO-CH_3 + H_2O + CO_2$$

b) Điện phân theo phương pháp Konbe



$$2RCOONa + 2H_2O \xrightarrow{điện\ phân\ dung\ dịch} R-R + 2NaOH + H_2 + 2CO_2$$

Ví dụ:

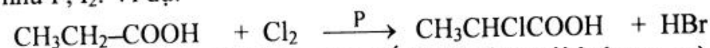


$$2CH_2=CH-COONa + 2H_2O \xrightarrow{điện\ phân\ dung\ dịch} CH_2=CH-CH=CH_2 + 2NaOH + H_2 + 2CO_2$$

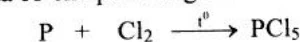
6.4. Phản ứng ở gốc hiđrocacbon gắn với nhóm cacboxyl

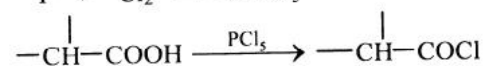
a) Phản ứng thế ở gốc no

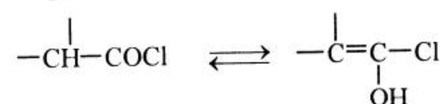
Gốc no của axit bị halogen hóa (clo, brom) ở vị trí α khi có mặt các chất xúc tác như P, I_2. Ví dụ:

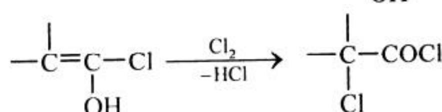


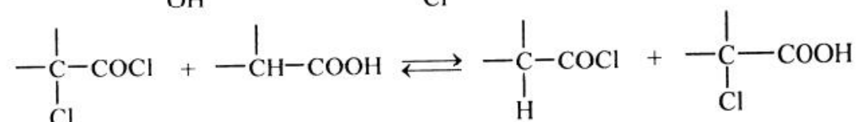
Bản thân axit cacboxylic không trực tiếp phản ứng với halogen mà chính dạng enol của halogenua axit. Halogenua axit này sinh ra từ axit và chất xúc tác. Ta có thể mô tả cơ chế phản ứng clo hóa axit cacboxylic nhờ chất xúc tác P như sau:



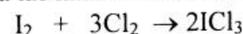


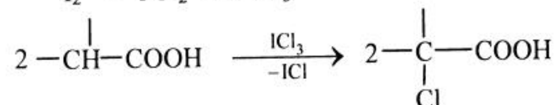


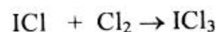




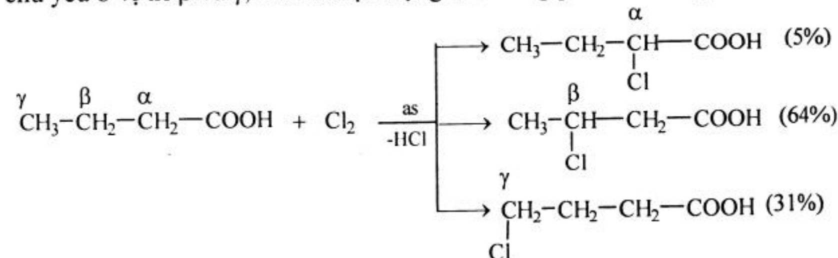
Nếu dùng chất xúc tác iot thì iot đóng vai trò chất mang halogen và tricloiot ICl_3 mới là tác nhân clo hóa có hiệu lực:





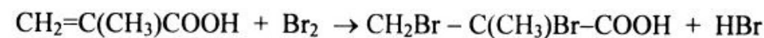


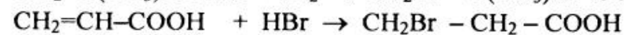
Nếu có ánh sáng, phản ứng clo hóa axit xảy ra cơ chế gốc và cho sản phẩm chủ yếu ở vị trí β và γ, chỉ có một lượng nhỏ đồng phân α. Ví dụ:

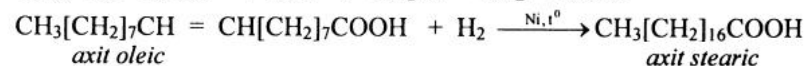


b) Phản ứng cộng vào gốc hiđroacbon không no

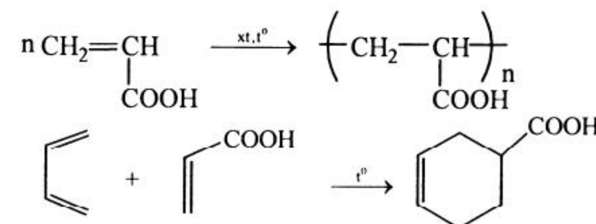
Axit không no tham gia phản ứng cộng Br_2, HBr, H_2O, H_2, …





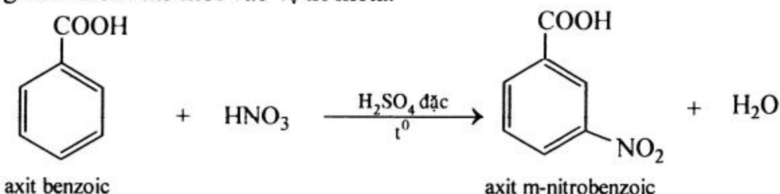


Một số axit không no tham gia phản ứng trùng hợp và phản ứng Đinxơ-Anđơ. Ví dụ:



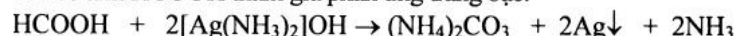
c) Phản ứng thế ở gốc thơm

Các axit thơm khi tham gia phản ứng thế electrophin ở vòng benzen sẽ định hướng cho nhóm thế mới vào vị trí meta.



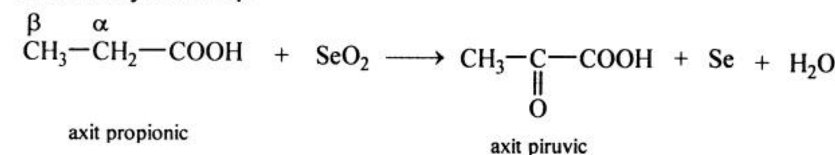
d) Phản ứng tráng bạc

Chỉ có axit HCOOH tham gia phản ứng tráng bạc.

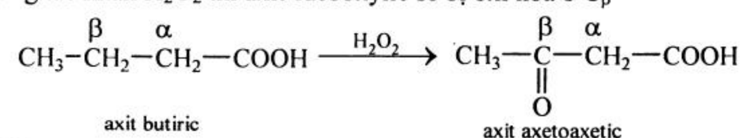


e) Phản ứng oxi hóa gốc ankyl

Axit cacboxylic có thể tác dụng với chất oxi hóa nhẹ như SeO_2 thành oxocacboxylic. Ví dụ:



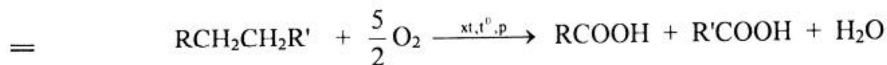
Nếu dùng tác nhân H_2O_2 thì axit cacboxylic sẽ bị oxi hóa ở C_β



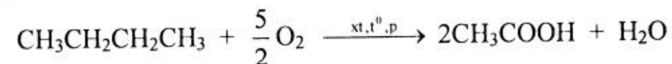
7. Điều chế

a) Oxi hóa hiđrocacbon

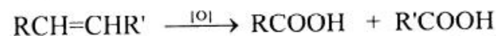
α) Oxi hóa ankan



Ví dụ:

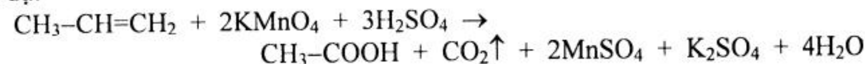


β) Oxi hóa anken

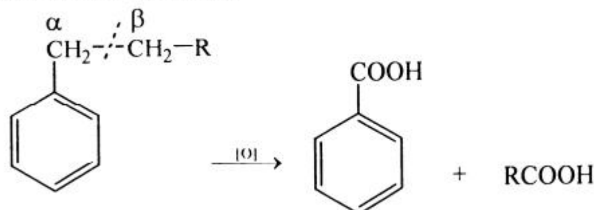


Chất oxi hóa thường dùng: $KMnO_4/H_2SO_4$, $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$.

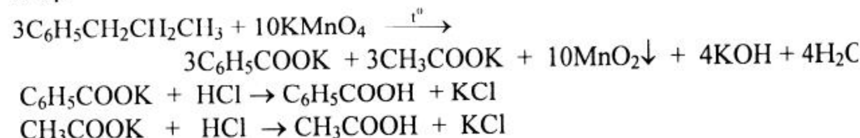
Ví dụ:



γ) Oxi hóa hiđrocacbon thơm

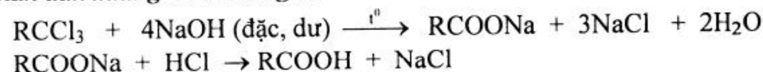


Ví dụ:

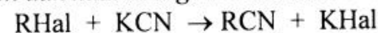


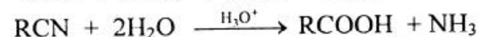
b) Phản ứng thủy phân

α) Thủy phân dẫn xuất gem-trihalogen

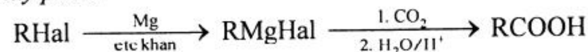


β) Chuyển dẫn xuất halogen thành nitrin rồi thủy phân nitrin

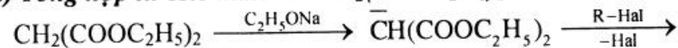




γ) Chuyển dẫn xuất halogen thành hợp chất cơ magie, rồi cho tác dụng với CO_2 và thủy phân.



c) Tổng hợp từ este malonat $CH_2(COOC_2H_5)_2$

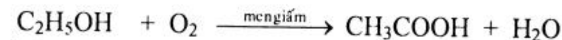




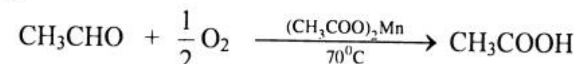
d) Sản xuất axit axetic trong công nghiệp

Axit axetic được sản xuất theo các phương pháp sau:

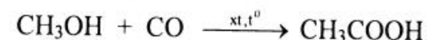
α) Lên mem giấm: Là phương pháp cổ nhất, ngày nay chỉ còn dùng để sản xuất giấm ăn.



β) Oxi hoá anđehit axetic: Trước đây là phương pháp chủ yếu sản xuất axit axetic.



γ) Đi từ metanol và cacbon oxit: Nhờ chất xúc thích hợp là phương pháp hiện đại sản xuất axit axetic.



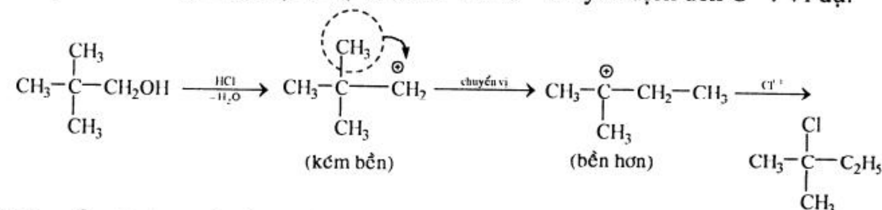
Vì metanol và cacbon oxit đều được điều chế từ metan có sẵn trong khí thiên nhiên và khí dầu mỏ nên phương pháp này cho axit axetic với giá hạ thấp.

III. SỰ CHUYỂN VỊ

1. Chuyển vị đến nguyên tử cacbon

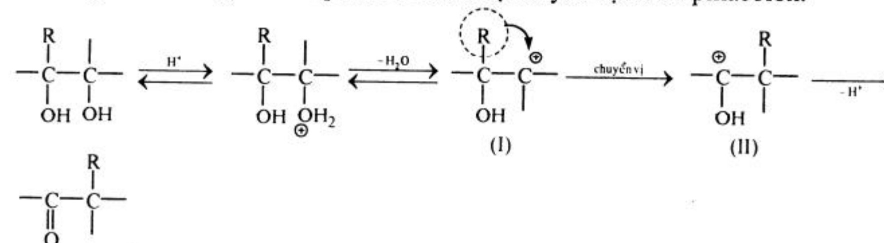
a) Chuyển vị Vanhe-Mecvai

Trong các quá trình thế và tách nucleophin đơn phân tử cũng như quá trình cộng electrophin vào liên kết cacbon-cacbon đều sinh ra cacbocation. Những cacbocation đó có thể tham gia phản ứng chuyển vị, làm cho nguyên tử hiđro hoặc nhóm ankyl hay aryl ở vị trí α đối với $C^{(+)}$ chuyển dịch đến $C^{(+)}$. Ví dụ:



b) Chuyển vị pinacol-pinacolon

Trong môi trường axit thì pinacol có thể bị chuyển vị thành pinacolon.



Sự chuyển vị cacbocation (I) sang cacbocation (II) có thể xảy ra đối với bất kì hợp chất nào có khả năng tạo cacbocaton tương tự I. Ví dụ:

$$= \; CH_3-C(CH_3)(OH)-C(CH_3)(OH)-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{H^+} CH_3-CO-C(CH_3)_2-CH_3$$

$$CH_3-C(CH_3)(OH)-C(CH_3)(Br)-CH_3 \xrightarrow[-AgBr,\,-H^+]{Ag^+} CH_3-CO-C(CH_3)_2-CH_3$$

c) Chuyển vị Vônfơ

Khi có mặt Ag_2O các α-điazoxeton chuyển vị thành xeten là chất có khả năng phản ứng cao dễ dàng tác dụng với nước (hoặc ancol) trong môi trường, tạo thành axit cacboxylic (hoặc este).

$$R-CO-\overset{\ominus}{C}H-\overset{\oplus}{N}\equiv N \xrightarrow[N_2]{Ag_2O} R-CO-\ddot{C}H \;(\text{cacben}) \xrightarrow{\text{chuyển vị}} O=C=CH-R \;(\text{xeten}) \xrightarrow{H_2O} O=C(OH)-CH_2-R$$

Sự chuyển vị Vônfơ được dùng để tổng hợp một axit thành đồng đẳng cao kế tiếp hoặc chuyển hóa một xeton thành đồng đẳng cao hơn hoặc mở vòng xiclohexanon. Ví dụ:

$$RCOOH \xrightarrow{SOCl_2} RCOCl \xrightarrow[-HCl]{CH_2N_2} RCOCHN_2 \xrightarrow[\text{Vônfơ}]{Ag_2O,H_2O} RCH_2COOH$$

$$\text{xiclohexanon} \xrightarrow{CH_2N_2} \text{(vòng 6 cạnh)}(\ominus O)-CH_2N^{\oplus}\equiv N \xrightarrow[-N_2]{Ag_2O,H_2O} \text{xicloheptanon}$$

d) Chuyển vị benzilic

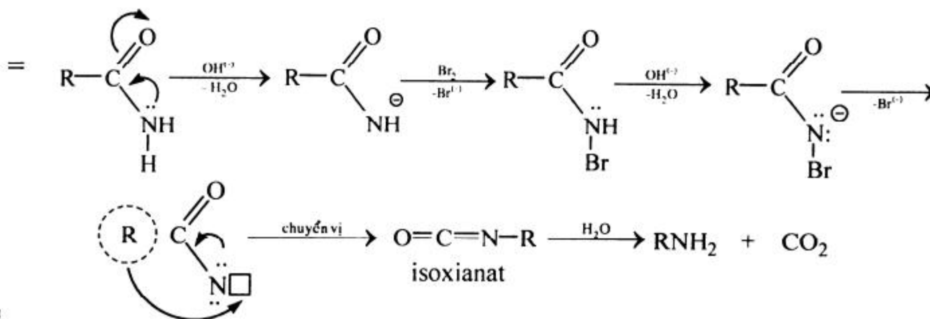
Chuyển vị benzilic là phản ứng chuyển hóa α-đixeton trong môi trường bazơ thành α-hiđroxiaxit.

$$Ar-CO-CO-Ar \;(\alpha\text{-đixeton}) \xrightarrow{OH^-} Ar-CO-C(Ar)(O^-)-OH \xrightarrow{\text{chuyển vị}} Ar-C(Ar)(O^-)-CO-OH \xrightarrow{H_3O^+} Ar-C(Ar)(OH)-CO-OH \;(\alpha\text{-hiđroxiaxit})$$

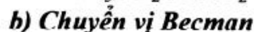
2. Chuyển vị đến nguyên tử nitơ

a) Chuyển vị Hopman

Một amit không có nhóm thế ($RCONH_2$) chịu tác dụng của kiềm và brom chuyển thành isoxianat là chất có khả năng phản ứng rất cao, nên bị thủy phân ngay thành amin bậc nhất (RNH_2).



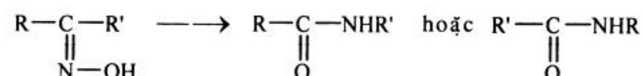
Ví dụ:



$$CH_3CH_2CONH_2 + 2NaOH + 2Br_2 \rightarrow CH_3CH_2NH_2 + CO_2 + 2NaBr + H_2O$$

b) Chuyển vị Becman

Là quá trình chuyển hóa xetoxim hoặc các dẫn xuất O-axyl của chúng thành amit thế:

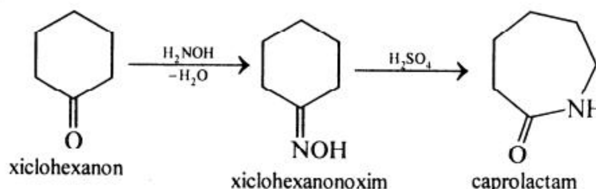


Phản ứng trên được xúc tiến nhờ các tác nhân axit như H_2SO_4, PCl_5, SO_3, P_2O_5, ...

Ta có thể mô tả cơ chế của sự chuyển vị Becman bằng sơ đồ sau:

$$R-C(=N-OH)-R' \xrightarrow{H^+} R-C(=N-\overset{\oplus}{O}H_2)-R' \xrightarrow{-H_2O} \overset{\oplus}{C}(R')=N-R \xrightarrow{H_2O} H_2\overset{\oplus}{O}-C(R')=N-R \xrightarrow{-H^+} HO-C(R')=N-R \rightarrow O=C(R')-NH-R$$

Ví dụ:



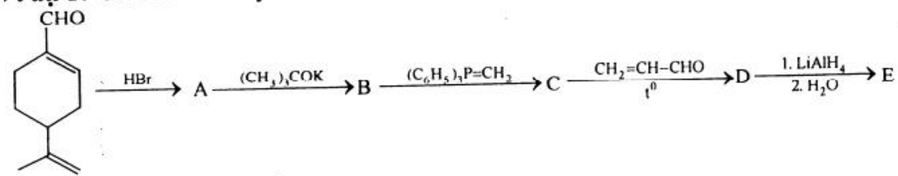
Các phản ứng chuyển vị khác. Bạn đọc có thể xem trong cuốn "*các chuyên đề bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học 12*" của cùng các tác giả.

B. PHƯƠNG PHÁP GIẢI NHANH CÁC DẠNG BÀI TẬP

DẠNG 1: **HOÀN THÀNH SƠ ĐỒ CHUYỂN HÓA VÀ ĐIỀU CHẾ**

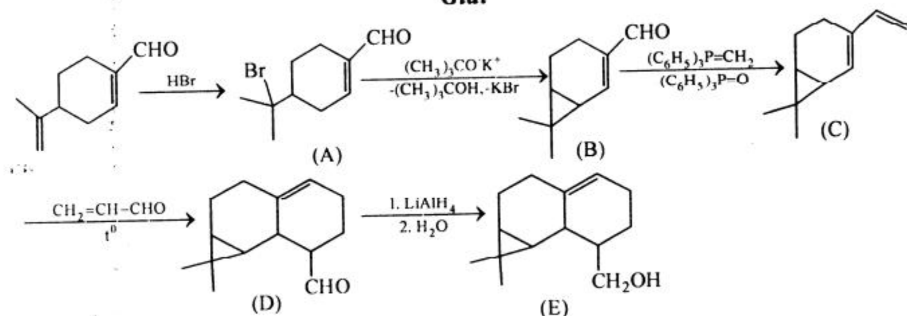
Phương pháp: Nắm vững tính chất hóa học và các phương pháp điều chế anđehit, xeton và axit cacboxylic.

Ví dụ 1: Cho sơ đồ chuyển hóa:

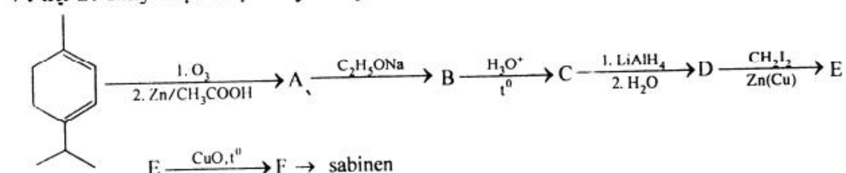


Xác định cấu trúc các chất A, B, C, D, E.

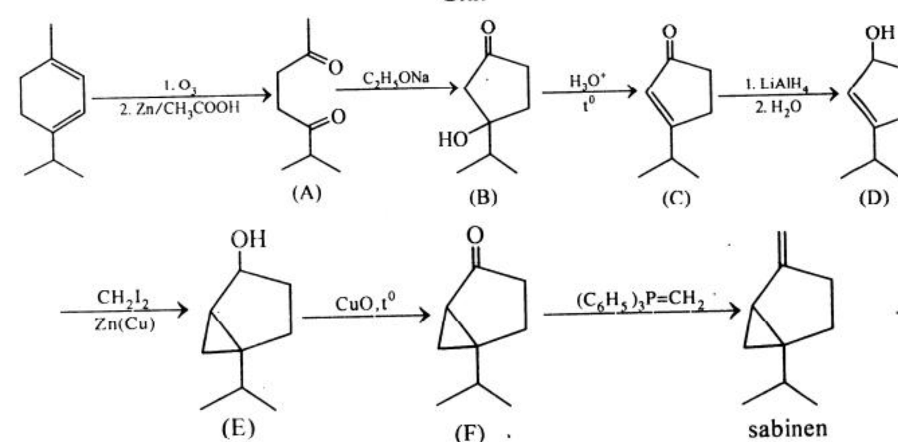
Giải



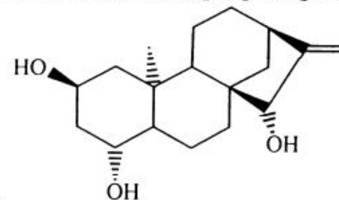
Ví dụ 2: Hãy thực hiện dãy chuyển hóa:



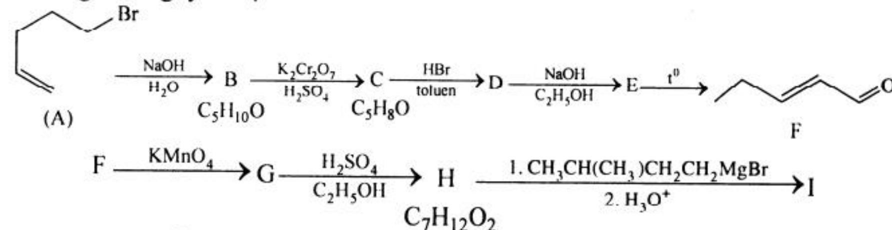
Giải



Ví dụ 3: (-)-Atractyligenin là một hợp chất hoạt động sinh học được cô lập từ cây gọi là Thistle chết chóc. Người Zulu dùng nó để chữa bệnh nhưng thường gây hiểm họa chết người. Để có thể tạo một hợp chất tương đương có độc tính kém hơn, nay đã có nhiều phương pháp tổng hợp hóa học:



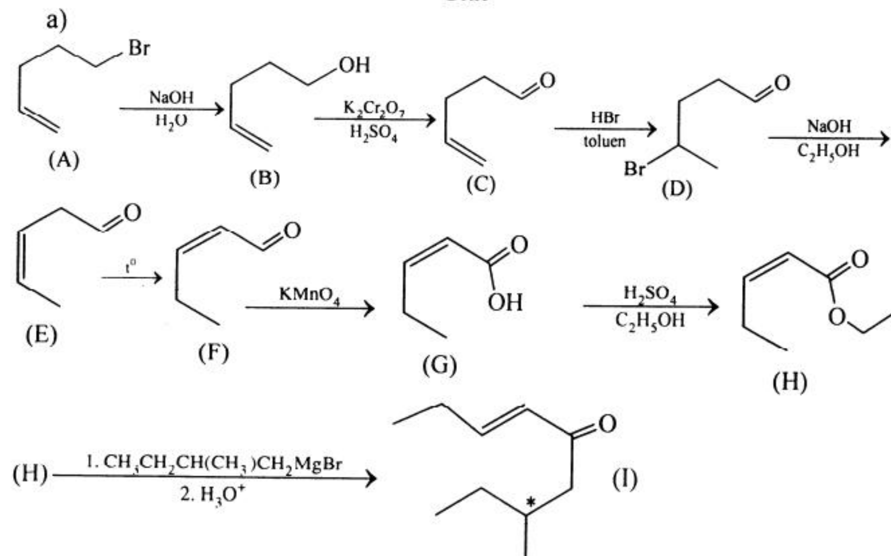
Trong sự tổng hợp chất tương đương của (-) - atractyligenin, hợp chất A được dùng làm nguyên liệu đầu.



a) Xác định cấu trúc các hợp chất B, C, D, E, G, H, I. Biết I có chứa nhóm cacbonyl.
b) Chất I có bao nhiêu đồng phân lập thể?

Giải

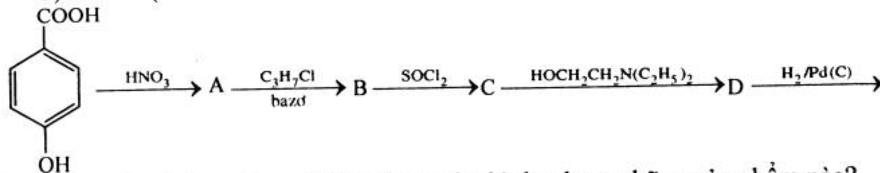
a)



b) Hợp chất I có 4 đồng phân lập thể riêng biệt.

Ví dụ 4: Sự phát triển của các loại dược phẩm mới phụ thuộc chủ yếu vào tổn hợp hữu cơ. Phương pháp chỉnh lại phân tử (fine-tuning) được sử dụng để c thể nhận được các tính chất như mong muốn. Sau đây là quá trình tổng hợ thuốc gây mê cục bộ proparacaine (còn được gọi là proxymetacaine), chất nà được sử dụng để điều trị các bệnh về mắt.

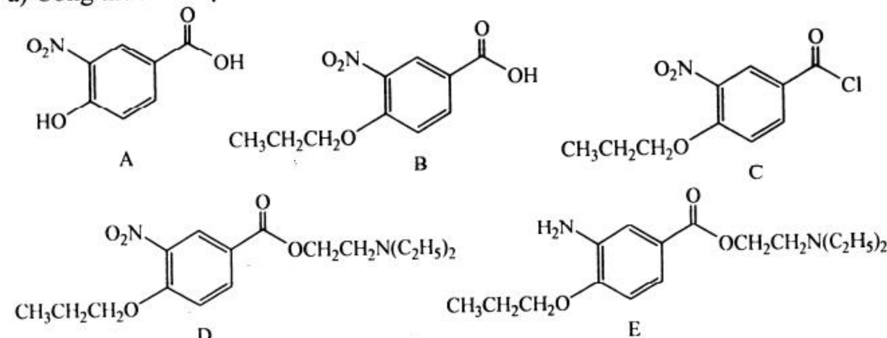
a) Hoàn thành quá trình tổng hợp bằng cách viết công thức cấu tạo các chất A, B C, D và E (tất cả đều là các sản phẩm chính):



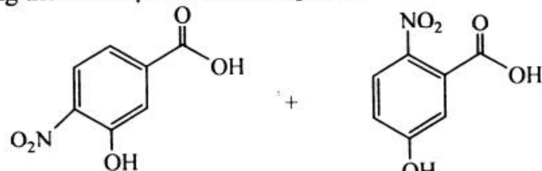
b) Khi ta nitro hóa axit m – hiđroxibenzoic thì thu được những sản phẩm nào?

Giải

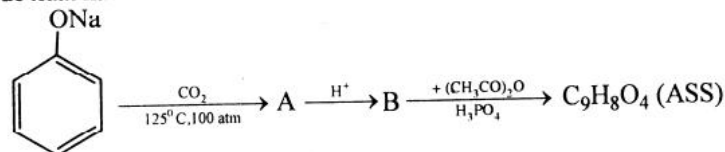
a) Công thức cấu tạo từ A đến E:



b) Công thức cấu tạo của các sản phẩm:



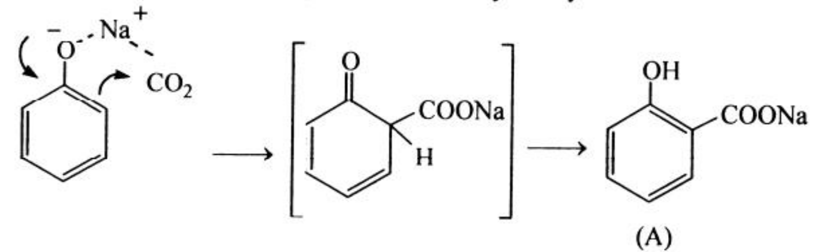
Ví dụ 5: Loại dược phẩm được sử dụng nhiều nhất trong tất cả mọi thời đại là a acetyl salicylic (ASS), nó được bày bán rộng rãi trên thị trường dưới tên thươ mại là aspirin để làm thuốc chống nhức đầu. Cái tên aspirin là do một công ty Đức đề xuất năm 1899. ASS có thể được tổng hợp bằng con đường sau đây:

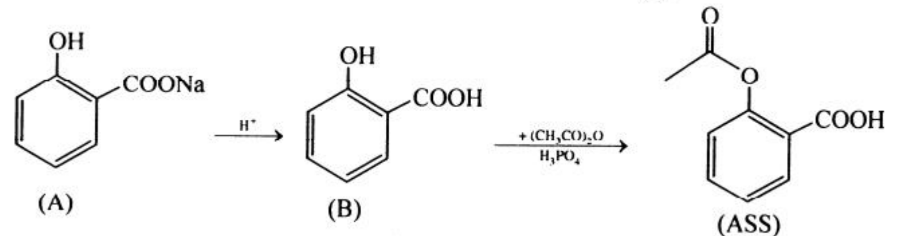


Viết công thức cấu tạo của A, B, C và ASS.

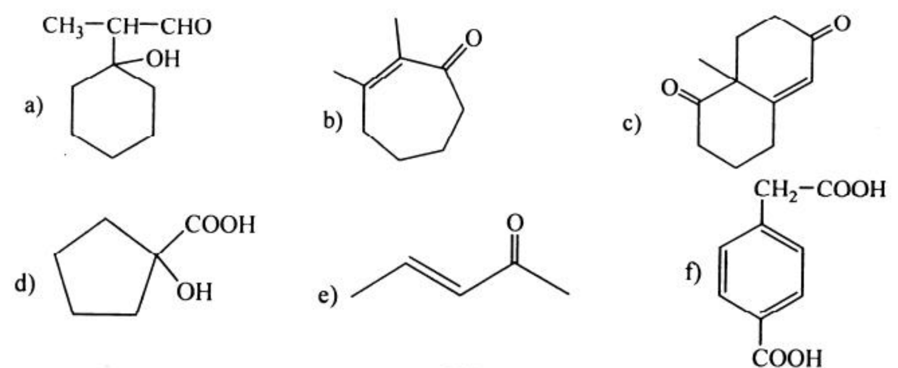
Giải

Phản ứng đầu tiên là phản ứng *Konbe – Smit*, tiếp theo là phản ứng proton hóa, sau phản ứng này thì axit salicylic B được hình thành. Phản ứng với anhiđrit axetic sẽ dẫn đến việc tạo thành axit acetyl salicylic ASS.

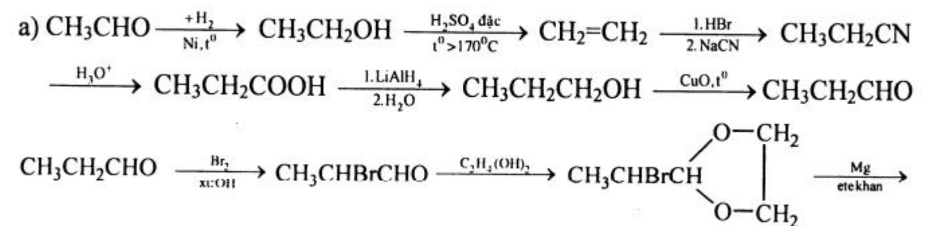


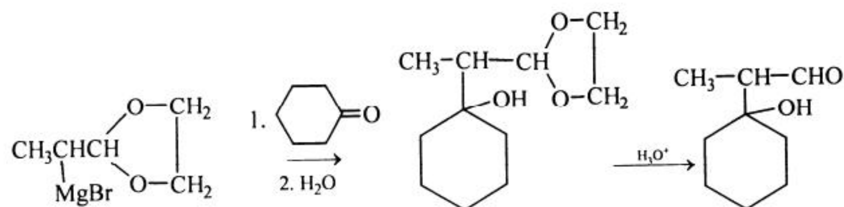


Ví dụ 6: Từ anđehit axetic, các chất vô cơ và điều kiện cần thiết khác hãy viết sơ đồ điều chế:

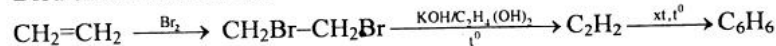


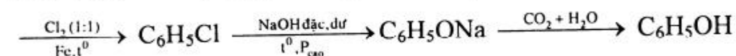
Giải

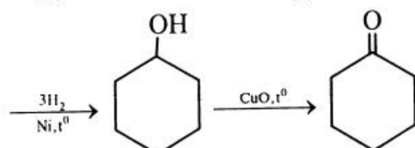




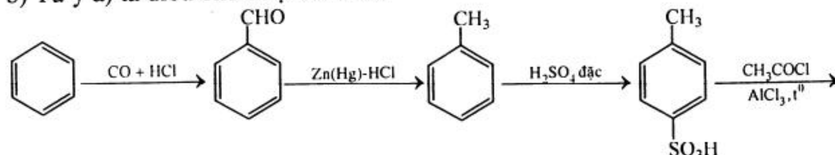
Điều chế xiclohexanon:

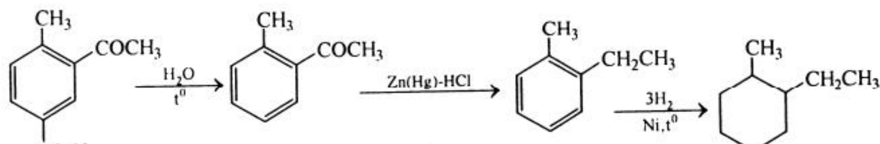


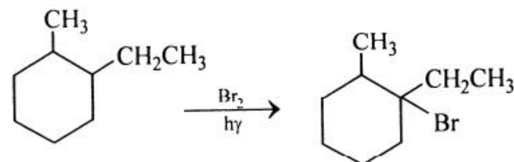


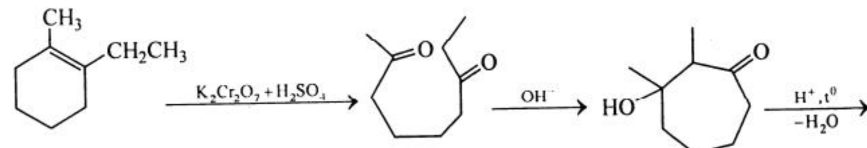


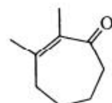
b) Từ ý a) ta điều chế được benzen.



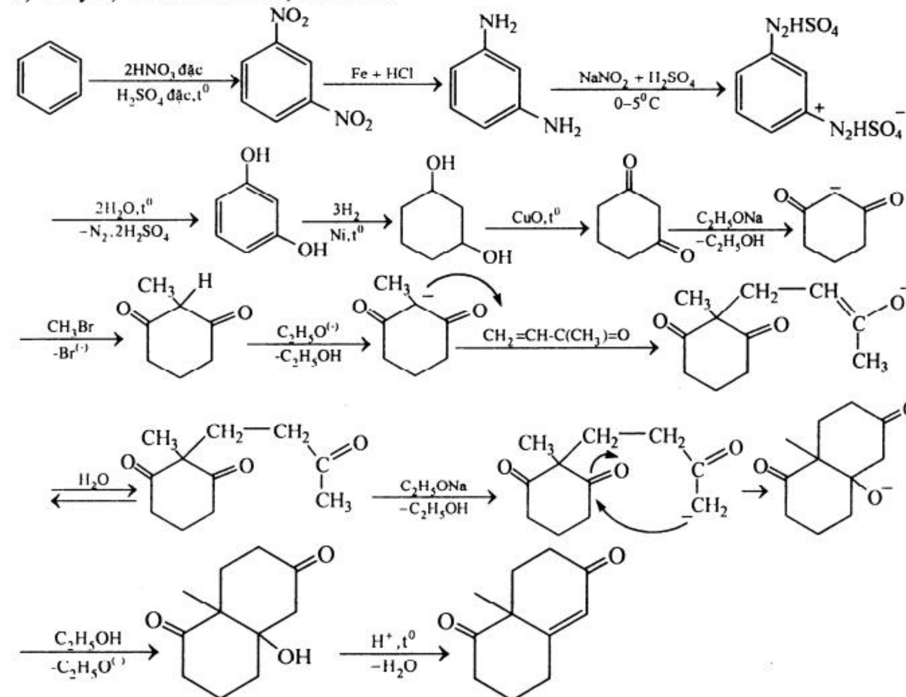




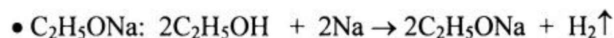


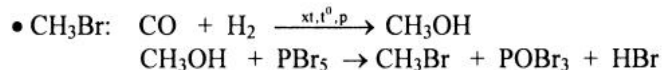


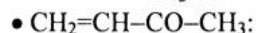
c) Từ ý a) ta điều chế được benzen.

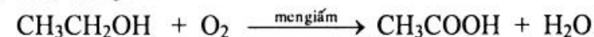


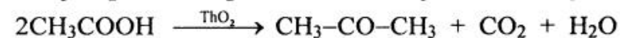
Điều chế:

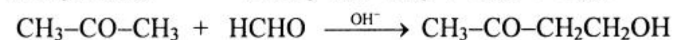


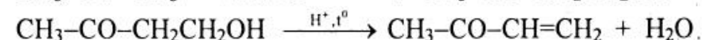




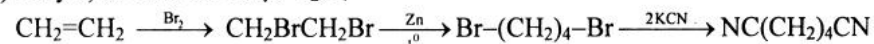


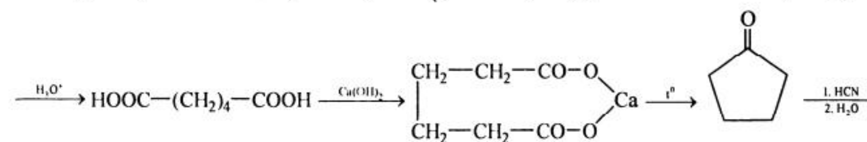




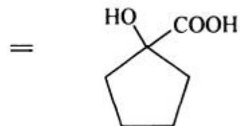


d) Từ ý a) ta điều chế được C_2H_4

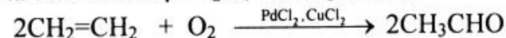


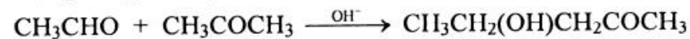


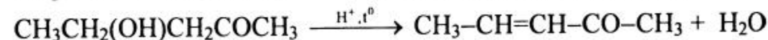
=



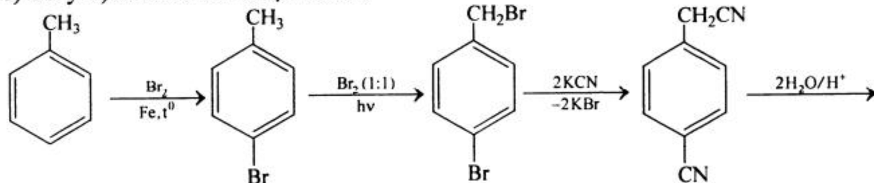
e) Từ trên ta điều chế được C_2H_4 và CH_3COCH_3

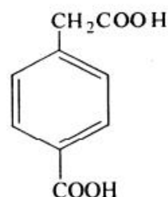






f) Từ ý b) ta điều chế được toluen

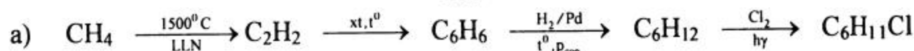


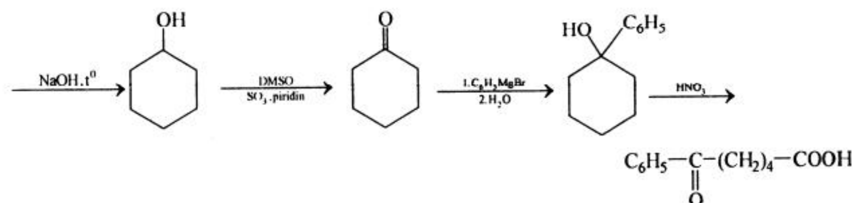


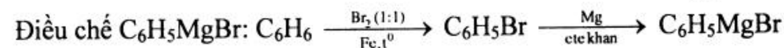
Ví dụ 7: Từ CH_4, các chất vô cơ và điều kiện cần thiết khác, hãy viết sơ đồ tổng hợp:

a) Axit 6-oxo-6-phenylhexanoic
b) Axit 2-oxoxiclohexancacboxylic
c) Axit cis-xiclohexan-1,2-đicacboxylic
d) Axit threo-2,3-đihiđroxibutanoic

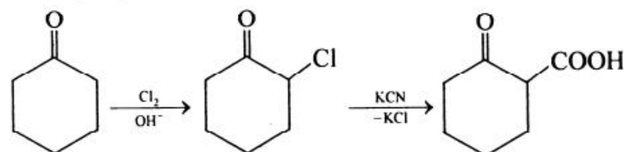
Giải





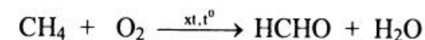


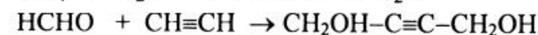
b) Từ ý a) ta tổng hợp được xiclohexanon

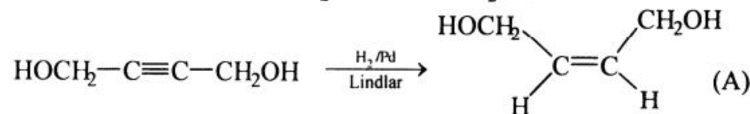


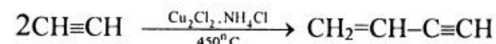
=

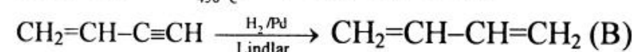
c)

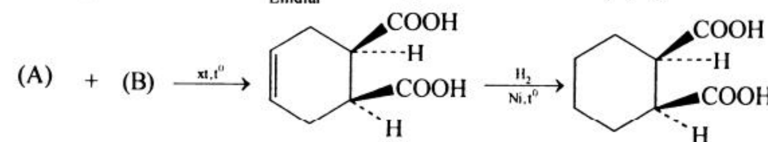


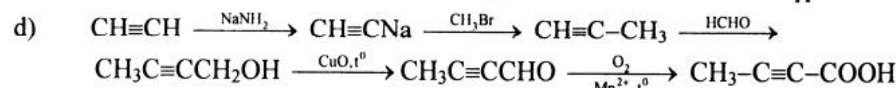


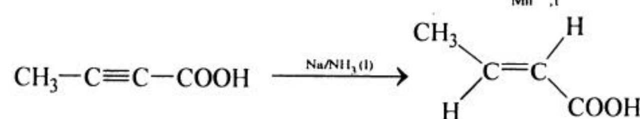


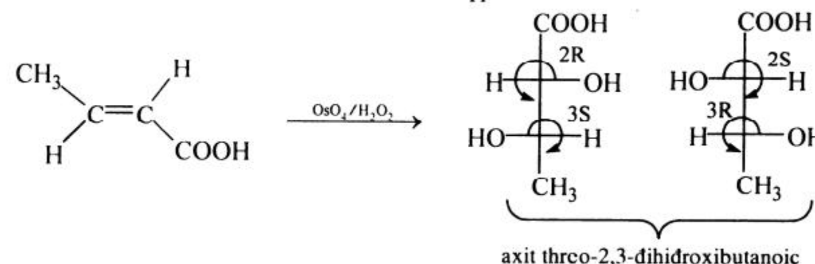










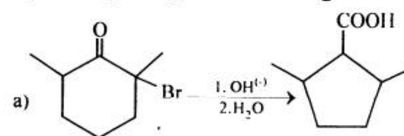


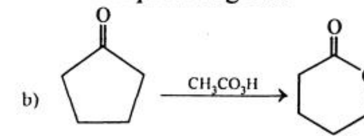
DẠNG 2: CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

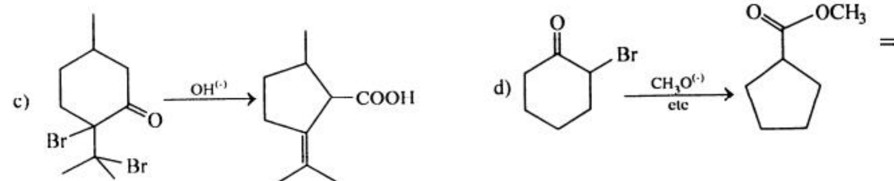
Phương pháp: Yêu cầu học sinh nắm vững:

- Cơ chế phản ứng thế ở nguyên tử cacbon chưa no.
- Cơ chế phản ứng tạo thành liên kết bội cacbon-cacbon.
- Cơ chế phản ứng cộng vào liên kết bội cacbon-cacbon.
- Cơ chế phản ứng cộng và thế ở hợp chất cacbonyl.
- Cơ chế phản ứng thế ở nhân thơm.
- Sự chuyển vị.

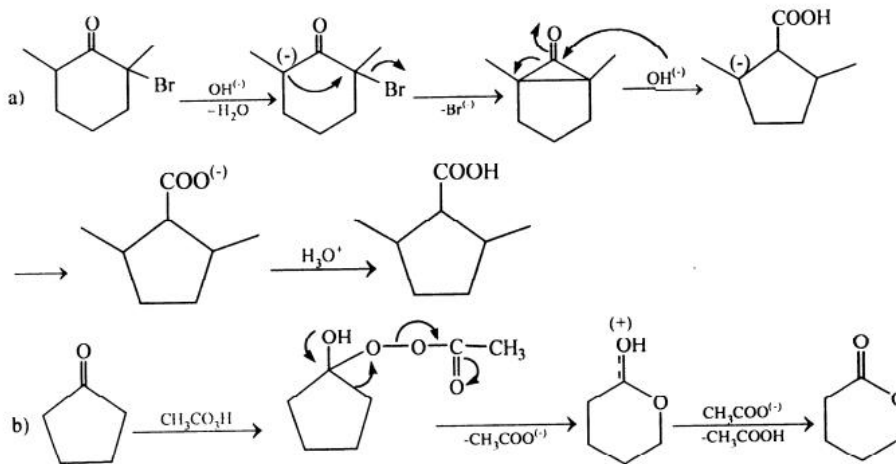
Ví dụ 1: Hãy dùng mũi tên cong để chỉ rõ cơ chế của các phản ứng sau:



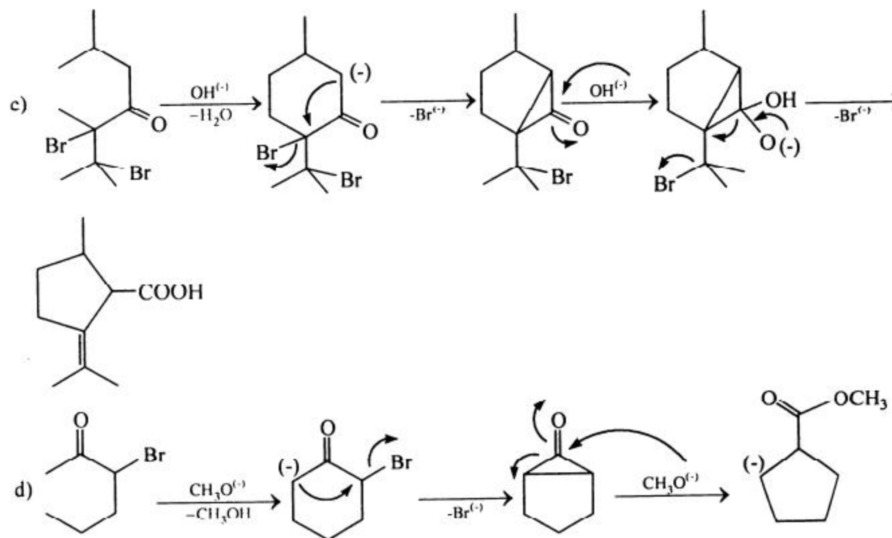


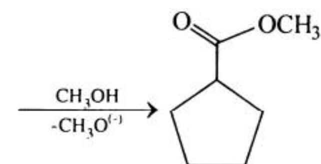


Giải

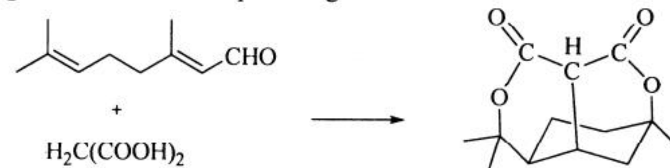


Phản ứng trên xảy ra sự chuyển vị Baiơ - Viligiơ



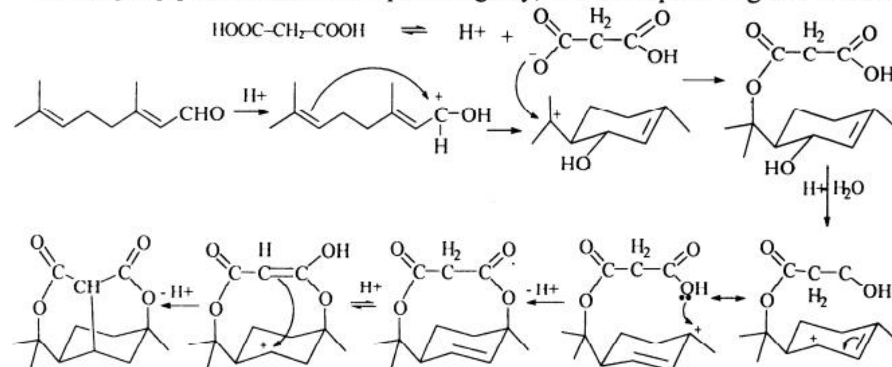


Ví dụ 2: Hãy giải thích cơ chế của phản ứng sau:

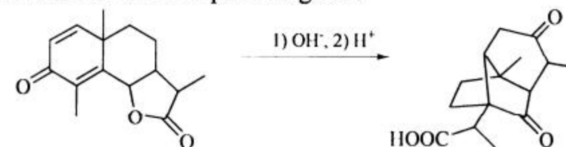


Giải

Ta chú ý rằng axit malonic mạnh hơn axit axetic nhiều thì ta có thể tin rằng nó sẽ cung cấp proton xúc tác cho phản ứng này, và cơ chế phản ứng sẽ như sau:

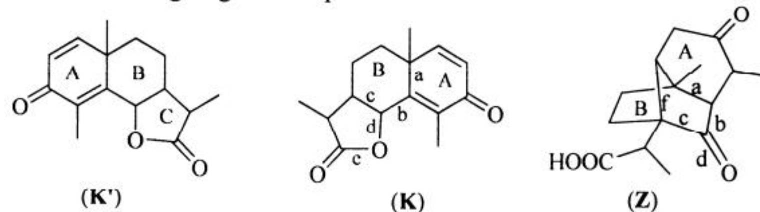


Ví dụ 3: Hãy giải thích cơ chế của phản ứng sau:



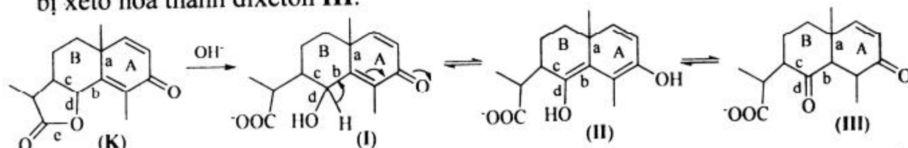
Giải

Để thấy được những liên kết mới nào được hình thành, những liên kết cũ nào bị đứt trong sự hình thành sản phẩm **Z**, hãy viết lại công thức của chất đầu **K'** thành **K** cho tương ứng với sản phẩm **Z**:

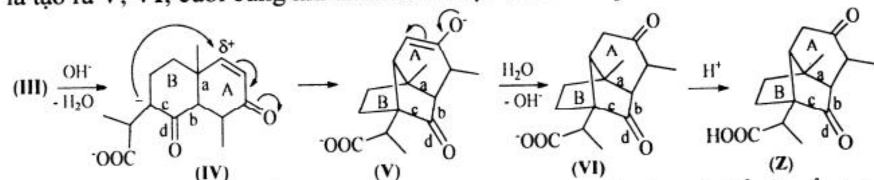


Khi chuyển từ **K** sang **Z** ta thấy: Hai vòng 6 cạnh A và B có chung nhau cạnh *a* vẫn giữ được sự tương đồng; liên kết *e* bị đứt, liên kết đơn *d* chuyển thành liên kết đôi *d* ở **Z**; 2 liên kết π ở vòng **A** không còn; liên kết *f* là liên kết mới được hình thành.

Liên kết e bị đứt là do sự tấn công của OH^- (thủy phân xúc tác bazơ). Do hiệu ứng liên hợp mà Hγ (H ở vị trí gama so với nhóm cacbonyl ở vòng A) ở xeton α, β-không no **I** trở thành linh động và sự enol hóa đã tạo ra enol **II**. Dienol **II** bị xeto hóa thành dixeton **III**.

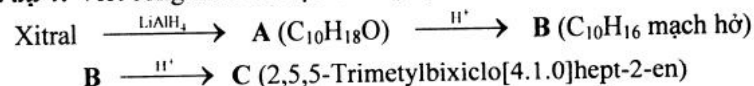


Xúc tác OH^- không những làm thuận lợi cho quá trình enol-xeto hóa tạo thành **II** và **III** mà còn chuyển **III** thành cacbanion **IV** để thực hiện phản ứng cộng Michael vào nhóm xeton α, β-không no ở vòng A tạo thành liên kết mới *f*, tức là tạo ra **V**, **VI**, cuối cùng khi axit hóa thì tạo thành sản phẩm **Z**:



Dixeton **III** là hợp chất bền, dưới tác dụng của xúc tác axit cũng có thể chuyển hóa thành **Z** nhưng hiệu suất thấp hơn so với xúc tác bazơ như đã trình bày ở trên.

Ví dụ 4: Viết công thức cấu tạo của **A**, **B**, **C** để hoàn thành sơ đồ chuyển hoá sau:

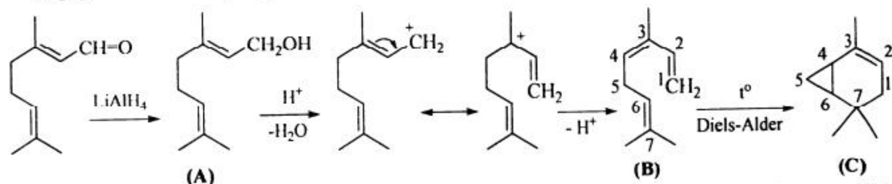


Xitral $\xrightarrow{LiAlH_4}$ **A** ($C_{10}H_{18}O$) $\xrightarrow{H^+}$ **B** ($C_{10}H_{16}$ mạch hở)

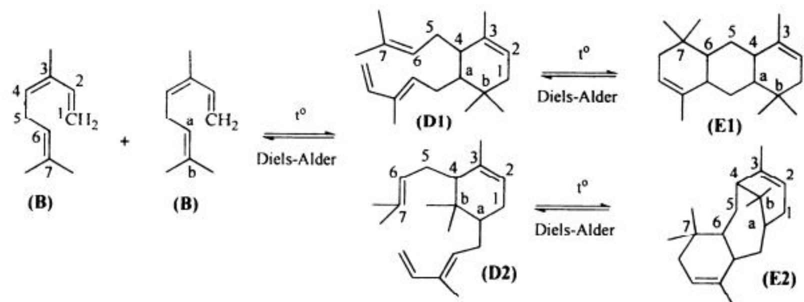
B $\xrightarrow{H^+}$ **C** (2,5,5-Trimetylbixiclo[4.1.0]hept-2-en)

Giải

Sự tách nước của **A** xảy ra qua giai đoạn tạo thành cacbocation kèm theo sự giải tỏa điện tích dương nên tạo ra **B**. Khi **B** bị đun nóng có thể xảy ra phản ứng Diels-Alder nội phân tử tạo thành **C** nhờ có phần đienophin $-C_6=C_7-$ và hợp phần đien $-C_1=C_2-C_3=C_4-$.



Lưu ý: Trong trường hợp đun nóng **B**, phản ứng Diels-Alder bình thường (liên phân tử) tạo ra **D1** và **D2** có lẽ sẽ diễn ra thuận lợi hơn và tiếp theo có thể tạo ra **E1** và **E2**:



DẠNG 3: BÀI TẬP VỀ NHẬN BIẾT

Phương pháp :

Bảng thuốc thử cho một số chất

Chất cần nhận biết	Thuốc thử	Hiện tượng	Phương trình hóa học minh hoạ
Anđehit $R(CHO)_x$	Dd $AgNO_3/NH_3$, t^0	Kết tủa bạc	$R(CHO)_x + 2x[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow R(COONH_4)_x + 3xNH_3 + 2xAg\downarrow + xH_2O$ Riêng với HCHO $HCHO + 4[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 6NH_3 + 4Ag\downarrow + 2H_2O$
	Nước brom	Mất màu	$R(CHO)_x + xBr_2 + xH_2O \rightarrow R(COOH)_x + 2xHBr$ Riêng HCHO kèm theo sủi bọt khí $HCHO + Br_2 + H_2O \rightarrow CO_2\uparrow + 4HBr$
	Dd $KMnO_4$, t^0	Mất màu	$3R(CHO)_x + 2xKMnO_4 \rightarrow R(COOH)_x + 2R(COOK)_x + 2xMnO_2 + xH_2O$
	$Cu(OH)_2$/dd NaOH, t^0	Kết tủa đỏ gạch	$R(CHO)_x + 2xCu(OH)_2 + xNaOH \rightarrow R(COONa)_x + xCu_2O\downarrow + 3xH_2O$
$R(COOH)_x$	Quỳ tím	Hoá đỏ	
	$NaHCO_3$ hoặc Na_2CO_3	Sủi bọt	$R(COOH)_x + xNaHCO_3 \rightarrow R(COONa)_x + xCO_2\uparrow + xH_2O$ $2R(COOH)_x + xNa_2CO_3 \rightarrow 2R(COONa)_x + xCO_2\uparrow + xH_2O$
	Na	Sủi bọt	$R(COOH)_x + xNa \rightarrow R(COONa)_x + H_2\uparrow$
HCOOH	Dd $AgNO_3/NH_3$	Kết tủa bạc	$HCOOH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 2NH_3 + 2Ag\downarrow + H_2O$
	Nước brom	Mất màu + sủi bọt	$HCOOH + Br_2 \rightarrow CO_2\uparrow + 2HBr$

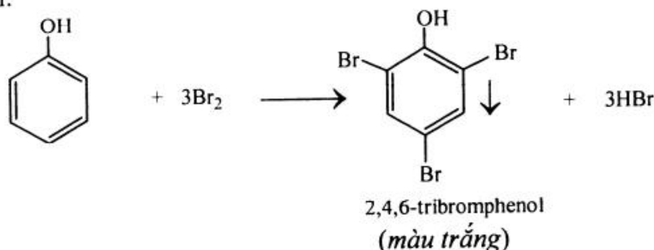
Ví dụ 1: Bằng phương pháp hóa học, hãy phân biệt các lọ mất nhãn đựng riêng biệt các chất lỏng sau: Glixerol, ancol benzylic, phenol, benzanđehit, benzen và axit acrylic. Viết phương trình hoá học của các phản ứng đã xảy ra.

Giải

- Dùng quỳ tím làm thuốc thử nhận ra axit acrylic vì làm quỳ tím hoá đỏ.
- Dùng dung dịch $AgNO_3/NH_3$ làm thuốc thử đối với các chất còn lại. Nhận ra benzanđehit vì có kết tủa bạc xuất hiện.

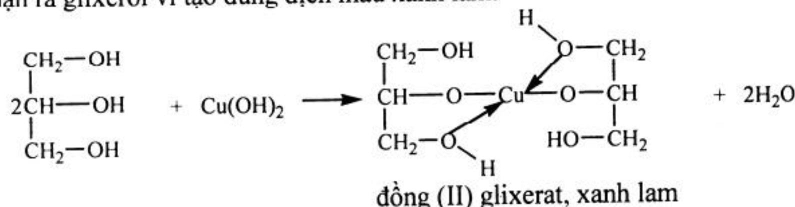
$C_6H_5CHO + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow C_6H_5COONH_4 + 3NH_3\uparrow + 2Ag\downarrow + H_2O$

- Dùng dung dịch brom làm thử đối với ba chất còn lại, nếu có kết trắng xuất hiện thì đó là phenol.



(*màu trắng*)

- Hai chất glixerol, ancol benzylic còn lại cho tác dụng lần lượt với $Cu(OH)_2$. Nhận ra glixerol vì tạo dung dịch màu xanh lam.



đồng (II) glixerat, xanh lam

Chất còn lại là ancol benzylic không hiện tượng gì.

Ví dụ 2: Trình bày phương pháp hoá học để phân biệt các lọ mất nhãn, mỗi lọ đựng một trong các dung dịch sau: $HCOOH$, CH_3COOH, C_2H_3CHO, CH_3CH_2OH, $CH_3COOC_2H_5$.

Giải

Dùng quỳ tím làm thuốc thử. Ta chia mẫu ra làm hai nhóm:

- *Nhóm 1:* Gồm $HCOOH$, CH_3COOH làm quỳ tím hoá đỏ.
- *Nhóm 2:* Gồm các chất còn lại.

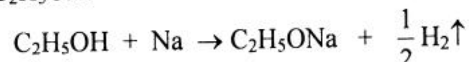
Dùng dung dịch $AgNO_3/NH_3$ làm thuốc thử đối với nhóm 1. Nếu có kết tủa bạc xuất hiện thì đó là HCOOH.



$$HCOOH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 2NH_3\uparrow + 2Ag\downarrow + H_2O$$

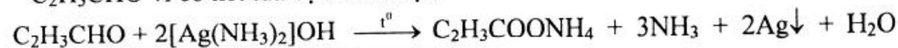
Chất còn lại là CH_3COOH không hiện tượng gì.

Cho các chất trong nhóm 2 tác dụng lần lượt với Na, nếu có sủi bọt khí xuất hiện thì đó là C_2H_5OH.



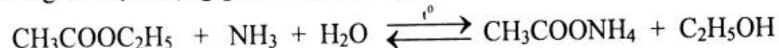
$$C_2H_5OH + Na \rightarrow C_2H_5ONa + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$

Hai chất còn lại cho tác dụng với dung dịch $AgNO_3/NH_3$, đun nóng. Nhận ra C_2H_3CHO vì có kết tủa bạc xuất hiện.



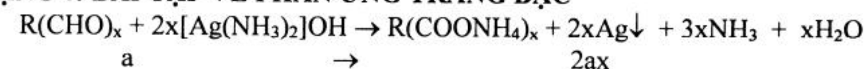
$$C_2H_3CHO + 2[Ag(NH_3)_2]OH \xrightarrow{t^0} C_2H_3COONH_4 + 3NH_3 + 2Ag\downarrow + H_2O$$

Không có hiện tượng gì là $CH_3COOC_2H_5$.



$$CH_3COOC_2H_5 + NH_3 + H_2O \xrightleftharpoons{t^0} CH_3COONH_4 + C_2H_5OH$$

DẠNG 4: BÀI TẬP VỀ PHẢN ỨNG TRÁNG BẠC



$$R(CHO)_x + 2x[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow R(COONH_4)_x + 2xAg\downarrow + 3xNH_3 + xH_2O$$

$$a \rightarrow 2ax$$

Tỉ lệ mol: $n_{anđehit} : n_{Ag} = 1 : 2x$

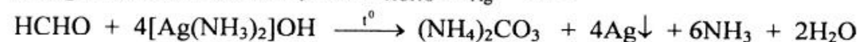
Với anđehit đơn chức (x = 1)



$$RCHO + 2[Ag(NH_3)_2]OH \xrightarrow{t^0} RCOONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$$

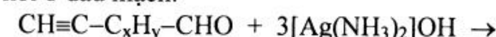
Tỉ lệ mol: $n_{anđehit} : n_{Ag} = 1 : 2$

Riêng với HCHO theo tỉ lệ mol $n_{HCHO} : n_{Ag} = 1 : 4$

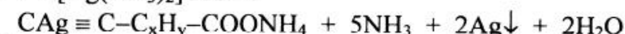


$$HCHO + 4[Ag(NH_3)_2]OH \xrightarrow{t^0} (NH_4)_2CO_3 + 4Ag\downarrow + 6NH_3 + 2H_2O$$

- Dựa vào phản ứng tráng bạc ta có thể xác định được số nhóm chức CHO trong phân tử anđehit. Sau đó để biết anđehit no hay chưa no ta dựa vào tỉ lệ mol giữa anđehit và H_2 trong phản ứng khử anđehit thành ancol bậc I.
- Chỉ riêng HCHO (hoặc đianđehit) khi tác dụng với dung dịch $AgNO_3/NH_3$ được n_{Ag}: $n_{anđehit}$ = 4:1. Do đó, nếu một hỗn hợp 2 anđehit đơn chức tác dụng với $AgNO_3/NH_3$ cho $n_{Ag} > 2n_{anđehit}$ thì một trong hai anđehit đó là HCHO.
- Nếu gặp bài toán tìm công thức phân tử của anđehit đơn chức thì trước hết nên giả sử anđehit này không phải là HCHO và sau khi giải xong phải thử lại nếu là anđehit HCHO thì có phù hợp bài toán hay không.
- Xeton có tính khử yếu hơn anđehit nên không bị oxi hoá bởi dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3.
- Nếu một anđehit đơn chức tác dụng với dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3 dư thu theo tỉ lệ mol $n_{anđehit} : n_{AgNO_3} = 1 : 3$ thì đó là anđehit chưa no, đơn chức có một nối ở đầu mạch.



$$CH\equiv C-C_xH_y-CHO + 3[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow$$

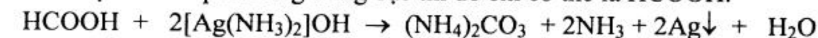


$$CAg\equiv C-C_xH_y-COONH_4 + 5NH_3 + 2Ag\downarrow + 2H_2O$$

- Nếu bài toán cho hỗn hợp các anđehit đơn chức tác dụng với lượng dung dịch $AgNO_3/NH_3$ thu được $n_{Ag} > 2n_{hh} \Rightarrow$ Hỗn hợp chứa 1 chất là HCHO

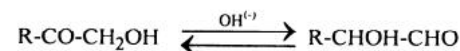
Khi đó: $2n_{hh} < n_{Ag} < 4n_{hh}$

- Nếu một axit có phản ứng tráng bạc thì đó chỉ có thể là HCOOH.



$$HCOOH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 2NH_3 + 2Ag\downarrow + H_2O$$

- Hợp chất có dạng $R-CO-CH_2OH$ tham gia phản ứng tráng bạc vì trong môi trường bazơ có sự chuyển hoá từ chức >CO thành chức -CHO.



$$R-CO-CH_2OH \xrightleftharpoons{OH^{(-)}} R-CHOH-CHO$$

Ví dụ 1: Để hiđro hoá hoàn toàn 0,1 mol hỗn hợp **X** gồm hai anđehit **X_1**, **X_2** (đều mạch hở, **X_2** nhiều hơn **X_1** một nhóm CHO) có khối lượng 6 gam, cần vừa đủ 4,48 lít H_2 (đktc). Mặt khác, khi cho cũng lượng **X** trên, phản ứng với lượng dư dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3, thu được 27 gam Ag. Xác định công thức phân tử và viết công thức cấu tạo thỏa mãn điều kiện trên của **X_1** và **X_2**.

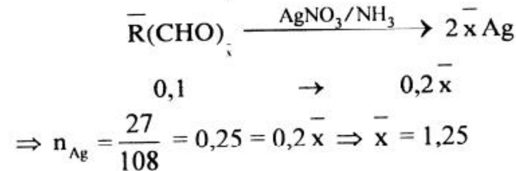
=

Giải

• X + $AgNO_3/NH_3$: Nếu X_1 là HCHO thì X_2 là $R(CHO)_2$ ⇒ $n_{Ag} = 4n_X = 0,4$ mo =

> $n_{Ag} = \frac{27}{108} = 0,25$ mol (loại). Vậy $X_1 \neq$ HCHO. Đặt công thức chung của ha

anđehit là $\overline{R}(CHO)_{\overline{x}}$. Ta có:



$$\overline{R}(CHO)_{\overline{x}} \xrightarrow{AgNO_3/NH_3} 2\overline{x}\,Ag$$

$$0,1 \quad \rightarrow \quad 0,2\overline{x}$$

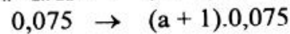
$\Rightarrow n_{Ag} = \frac{27}{108} = 0,25 = 0,2\overline{x} \Rightarrow \overline{x} = 1,25$

$\Rightarrow x_1 = 1\ (C_nH_{2n-2a}O)\ (X_1) < 1,25 < x_2 = 2\ (C_mH_{2m-2-2b}O_2)(X_2)$

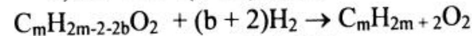
Gọi x, y lần lượt là số mol X_1 và X_2. Ta có hệ:

$$\begin{cases} x + y = 0,1 \\ 2x + 4y = 0,25 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,075\,mol \\ y = 0,025\,mol \end{cases}$$

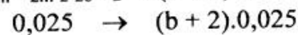
• X + H_2: $C_nH_{2n-2a}O + (a+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}O$



$$0,075 \rightarrow (a+1).0,075$$



$$C_mH_{2m-2-2b}O_2 + (b+2)H_2 \rightarrow C_mH_{2m+2}O_2$$



$$0,025 \rightarrow (b+2).0,025$$

$\Rightarrow n_{H_2} = (a+1)0,075 + (b+2)0,025 = 0,2 \Rightarrow 3a + b = 3 \Rightarrow a = 0$ và b =

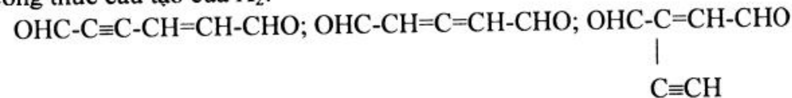
hoặc a = 1 và b = 0

- *Trường hợp 1:* a = 0 và b = 3

$\Rightarrow m_X = (14n + 16).0,075 + (14m + 24).0,025 = 6 \Rightarrow 3n + m = 12$

($n \geq 2$; $m \geq 4$) ⇒ n = 2 (CH_3CHO) (X_1) và m = 6 ($C_6H_4O_2$) (X_2).

Công thức cấu tạo của X_2:



OHC-C≡C-CH=CH-CHO; OHC-CH=C=CH-CHO; OHC-C(C≡CH)=CH-CHO

- *Trường hợp 2:* a = 1 và b = 0

$\Rightarrow m_X = (14n + 14).0,075 + (14m + 30).0,025 = 6 \Rightarrow 3n + m = 12$

($n \geq 3$; $m \geq 2$) ⇒ n = 3 (CH_2=CHCHO) (X_1) và m = 3 (OHC-CH_2-CHO) (X_2

Ví dụ 2: Đốt cháy hoàn toàn 0,05 mol hỗn hợp M gồm anđehit X và este Y, c dùng vừa đủ 0,155 mol O_2, thu được 0,13 mol CO_2 và 2,34 gam H_2O. M khác, cho 0,1 mol M phản ứng với lượng dư dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3, l thúc các phản ứng thu được 21,6 gam Ag. Xác định công thức phân tử và v công thức cấu tạo thu gọn của X, Y.

Giải

$n_{CO_2} = n_{H_2O}$ ⇒ X, Y đều là hợp chất no, đơn chức, mạch hở.

Ta có: $0,5x + y = 1,5n_{CO_2} - n_{O_2} = 0,04$ (1)

Mặt khác: x + y = 0,05 (2)

(1)(2) ⇒ x = 0,02 mol và y = 0,03 mol

$\Rightarrow n_{CO_2} = n_X.0,02 + n_Y.0,03 = 0,13$ hay $2n_X + 3n_Y = 13$

Nghiệm phù hợp: $n_X = 2$ (CH_3CHO) và $n_Y = 3$ ($C_3H_6O_2$).

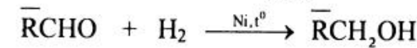
Trong 0,1 mol M chứa 0,04 mol CH_3CHO và 0,06 mol $C_3H_6O_2$.

Vì $2n_{CH_3CHO} = 0,08 < n_{Ag} = 0,2$ mol nên Y có phản ứng tráng bạc

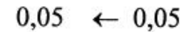
⇒ Y là $HCOOC_2H_5$

Ví dụ 3: Hiđro hóa hoàn toàn m gam hỗn hợp X gồm hai anđehit no, đơn chức, mạch hở, kế tiếp nhau trong dãy đồng đẳng thu được (m + 0,1) gam hỗn hợp hai ancol. Mặt khác, khi đem m gam X tham gia phản ứng tráng bạc thu được tối đa 17,28 gam Ag. Tính giá trị của m.

Giải



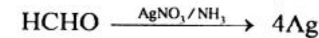
$$\overline{R}CHO + H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} \overline{R}CH_2OH$$



$$0,05 \leftarrow 0,05$$

$$n_{Ag} = \frac{17,28}{108} = 0,16\,mol > 2n_X = 0,1\,mol$$

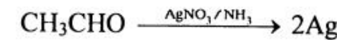
⇒ X có HCHO ⇒ Chất còn lại là CH_3CHO



$$HCHO \xrightarrow{AgNO_3/NH_3} 4Ag$$



$$x \rightarrow 4x$$



$$CH_3CHO \xrightarrow{AgNO_3/NH_3} 2Ag$$



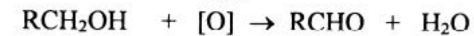
$$y \rightarrow 2y$$

Ta có hệ: $\begin{cases} x + y = 0,05 \\ 4x + 2y = 0,16 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,03\,mol \\ y = 0,02\,mol \end{cases}$

⇒ m = 30.0,03 + 44.0,02 = 1,78 gam

Ví dụ 4: Oxi hóa không hoàn toàn 4,48 gam một ancol đơn chức X bởi oxi (có xúc tác) thu được 6,4 gam hỗn hợp Y gồm anđehit, axit, ancol dư và nước. Chia Y làm 2 phần bằng nhau. Phần 1 tác dụng hết với dung dịch $AgNO_3$ dư trong NH_3, thu được 19,44 gam Ag. Phần 2 tác dụng vừa đủ với Na thu được m gam chất rắn. Tính giá trị của m.

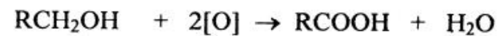
Giải



$$RCH_2OH + [O] \rightarrow RCHO + H_2O$$



$$x \quad x \quad x \quad x$$



$$RCH_2OH + 2[O] \rightarrow RCOOH + H_2O$$



$$y \quad 2y \quad y \quad y$$

$\Rightarrow n_O = x + 2y = \frac{6,4 - 4,48}{16} = 0,12$ (1)

• Phần 1: Xét hai trường hợp:

- Nếu R ≠ H ⇒ $n_{Ag} = 2n_{RCHO} = x = 0,18$ mol ⇒ $M_{ancol} < \frac{4,48}{0,18} = 24,88$ (loại)

- Vậy R là H ⇒ $n_{Ag} = 4n_{HCHO} + 2n_{HCOOH} = 2x + y = 0,18$ (2)

Từ (1) và (2) ⇒ x = 0,08 mol và y = 0,02 mol

⇒ n_{CH_3OH} còn $= \frac{4,48}{32} - x - y = 0,04$ mol ; $n_{H_2O} = (x + y) = 0,1$ mol

• Phần 2: $2H_2O + 2Na \rightarrow 2NaOH + H_2$

0,05 → 0,05

$2HCOOH + 2Na \rightarrow 2HCOONa + H_2$

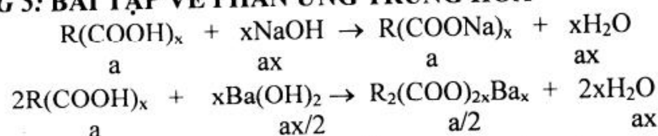
0,01 → 0,01

$2CH_3OH + 2Na \rightarrow 2CH_3ONa + H_2$

0,02 → 0,02

⇒ m = 40.0,05 + 68.0,01 + 54.0,02 = 3,76 gam

DẠNG 5: BÀI TẬP VỀ PHẢN ỨNG TRUNG HÒA



$R(COOH)_x + xNaOH \rightarrow R(COONa)_x + xH_2O$

a ax a ax

$2R(COOH)_x + xBa(OH)_2 \rightarrow R_2(COO)_{2x}Ba_x + 2xH_2O$

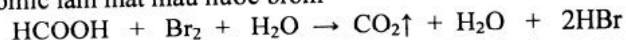
a ax/2 a/2 ax

• Nếu bài toán cho một hay một hỗn hợp các axit cacboxylic thuộc cùng dã đồng đẳng tác dụng với dung dịch NaOH theo tỉ lệ mol 1 : 1 hoặc tác dụng v dung dịch $Ba(OH)_2$ theo tỉ lệ mol 2 : 1 thì đó là các axit đơn chức.

$$n_{NaOH} = \frac{m_{muoi} - m_{axit}}{22} \Rightarrow x = \frac{n_{NaOH}}{n_{axit}}$$

$$n_{Ba(OH)_2} = \frac{m_{muối} - m_{axit}}{135} \Rightarrow x = \frac{2.n_{Ba(OH)_2}}{n_{axit}}$$

• Lưu ý axit fomic làm mất màu nước brom

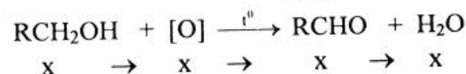


$HCOOH + Br_2 + H_2O \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O + 2HBr$

• Trong các axit cacboxylic thì chỉ có HCOOH tham gia phản ứng tráng bạc.

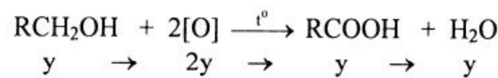
Ví dụ 1: Oxi hóa không hoàn toàn 2,53 gam một ancol đơn chức X thu được 3, gam hỗn hợp sản phẩm Y gồm anđehit, axit cacboxylic, ancol dư và nước. N cho một nửa hỗn hợp Y tác dụng với $NaHCO_3$ dư thì khi kết thúc phản ứng t được 168 ml CO_2 (đktc), còn nếu cho một nửa hỗn hợp Y còn lại tác dụng v đủ với Na thì thu được 1,995 gam chất rắn Z. Xác định công thức phân tử tính hiệu suất oxi hóa ancol X.

Giải



$RCH_2OH + [O] \xrightarrow{t^o} RCHO + H_2O$

x → x → x → x

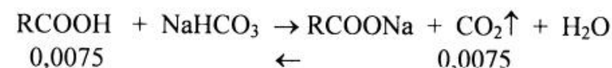


$RCH_2OH + 2[O] \xrightarrow{t^o} RCOOH + H_2O$

y → 2y → y → y

⇒ $n_O = x + 2y = 0,05$

$\frac{1}{2}$ Y + $NaHCO_3$: Chỉ có axit phản ứng.

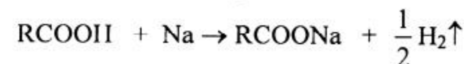


$RCOOH + NaHCO_3 \rightarrow RCOONa + CO_2\uparrow + H_2O$

0,0075 ← 0,0075

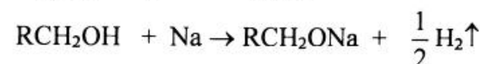
⇒ y = 0,015 mol ⇒ x = 0,02 mol ⇒ $n_{H_2O} = 0,035$ mol

Để đơn giản ta cho Y tác dụng vừa đủ với Na thu được 3,99 gam chất rắn Z.



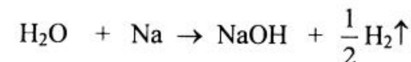
$RCOOH + Na \rightarrow RCOONa + \frac{1}{2}H_2\uparrow$

0,015 → 0,015



$RCH_2OH + Na \rightarrow RCH_2ONa + \frac{1}{2}H_2\uparrow$

z → z



$H_2O + Na \rightarrow NaOH + \frac{1}{2}H_2\uparrow$

0,035 → 0,035

⇒ $m_Y - m_{RCHO} = m_Z - 22(z + 0,015 + 0,035)$

⇒ $3,33 - m_{RCHO} = 3,99 - 22(z + 0,05)$

⇒ $m_{RCHO} = 0,44 + 22z \Rightarrow R + 29 = \frac{0,44 + 22z}{0,02} = 1100z + 22$

⇒ R = 1100z - 7

Mặt khác:

$$R + 31 = \frac{2,53}{0,035 + z} \Rightarrow 1100z - 7 + 31 = \frac{2,53}{0,035 + z} \Rightarrow z = 0,02 \text{ mol}$$

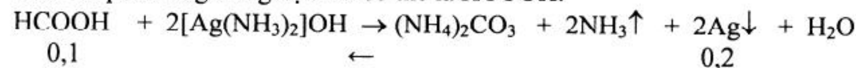
⇒ $M_{ancol} = \frac{2,53}{0,055} = 46$ (C_2H_5OH)

Hiệu suất oxi hóa X là: $H = \frac{0,035.100\%}{0,055} = 63,63\%$

Ví dụ 2: Hỗn hợp X gồm hai axit, có cùng số nhóm chức. Trung hoà 8,2 gam X bằng lượng vừa đủ 150 ml dung dịch NaOH 1M, sinh ra 11,5 gam muối. Mặt khác, nếu cho 8,2 gam X tác dụng với lượng dư dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3, sinh ra 21,6 gam Ag. Xác định công thức của hai axit.

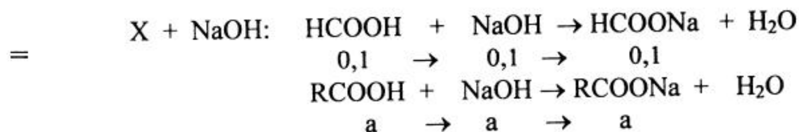
Giải

Axit có phản ứng tráng bạc chỉ có thể là HCOOH.



$HCOOH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 2NH_3\uparrow + 2Ag\downarrow + H_2O$

0,1 ← 0,2

X + NaOH:

$HCOOH + NaOH \rightarrow HCOONa + H_2O$

$0,1 \rightarrow 0,1 \rightarrow 0,1$

$RCOOH + NaOH \rightarrow RCOONa + H_2O$

$a \rightarrow a \rightarrow a$

$\Rightarrow \Delta m\uparrow = 22(a + 0,1) = 11,5 - 8,2 \Rightarrow a = 0,05$

Mặt khác: $(R + 45).0,05 + 46.0,1 = 8,2 \Rightarrow R = 27\ (C_2H_3-)$

Công thức của axit còn lại là $CH_2{=}CHCOOH$.

Ví dụ 3: Cho m gam hỗn hợp M gồm hai axit X, Y (Y nhiều hơn X một nhóm COOH) phản ứng vừa hết với dung dịch NaOH, tạo ra (m + 4,4) gam muối. Mặt khác, nếu cho m gam M trên tác dụng với lượng dư dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3, sinh ra 21,6 gam Ag và 6,9 gam muối của axit hữu cơ.

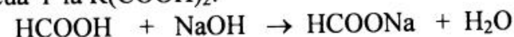
a) Xác định công thức của X, Y và m.

b) Tính thể tích dung dịch brom cần dùng để phản ứng hết với hỗn hợp M.

Giải

a) Axit có phản ứng tráng bạc chỉ có thể là HCOOH (X) ⇒ Axit Y còn lại có hai nhóm COOH

Đặt công thức của Y là $R(COOH)_2$.


$HCOOH + NaOH \rightarrow HCOONa + H_2O$

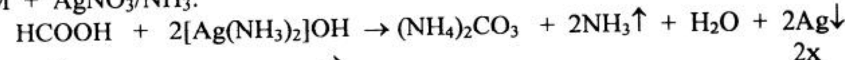
$x \rightarrow x$


$R(COOH)_2 + 2NaOH \rightarrow R(COONa)_2 + 2H_2O$

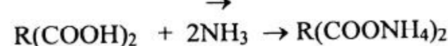
$y \rightarrow y$

$\Rightarrow \Delta m\uparrow = 22(x + 2y) = 4,4 \Rightarrow x + 2y = 0,2$ (1)

$M + AgNO_3/NH_3$:


$HCOOH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 2NH_3\uparrow + H_2O + 2Ag\downarrow$

$x \rightarrow 2x$


$R(COOH)_2 + 2NH_3 \rightarrow R(COONH_4)_2$

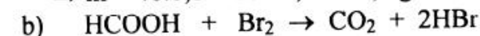
$y \rightarrow y$

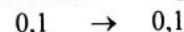
$\Rightarrow n_{Ag} = 2x = \frac{21,6}{108} = 0,2 \Rightarrow x = 0,1$ mol

Từ (1) ⇒ y = 0,05 mol

$m_{\text{muối hữu cơ}} = (R + 124).0,05 = 6,9 \Rightarrow R = 14\ (-CH_2-) \Rightarrow$ Y là $CH_2(COOH)_2$

$\Rightarrow m = 46.0,1 + 104.0,05 = 9,8$ gam

b)

$HCOOH + Br_2 \rightarrow CO_2 + 2HBr$

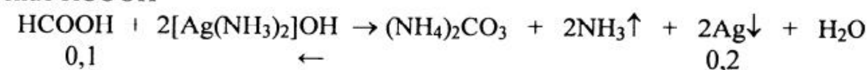

$0,1 \rightarrow 0,1$

$\Rightarrow m_{Br_2} = 160.0,1 = 16$ gam

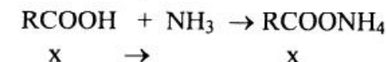
Ví dụ 4: Hỗn hợp M gồm hai axit cacboxylic X, Y (có cùng nhóm COOH và X có số mol lớn hơn Y). Chia M thành hai phần bằng nhau. Phần 1 phản ứng với lượng dư dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3, sinh ra 21,6 gam Ag và m_1 gam chất hữu cơ. Cho phần 2 tác dụng hết với 200ml dung dịch NaOH 1M, rồi cô cạn dung dịch sau phản ứng thu được còn lại m_2 gam chất rắn khan. Biết $m_2 - m_1 = 9,05$. Tính tỉ lệ mol của X và Y trong M.

Giải

• Phần 1: Axit có phản ứng tráng bạc chỉ có thể là HCOOH ⇒ Axit còn lại là đơn chức RCOOH


$HCOOH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 2NH_3\uparrow + 2Ag\downarrow + H_2O$

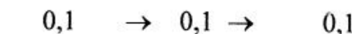
$0,1 \leftarrow 0,2$


$RCOOH + NH_3 \rightarrow RCOONH_4$

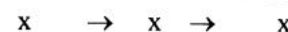
$x \rightarrow x$

$\Rightarrow (R + 62)x = m_1$ (1)

• Phần 2: $HCOOH + NaOH \rightarrow HCOONa + H_2O$


$0,1 \rightarrow 0,1 \rightarrow 0,1$


$RCOOH + NaOH \rightarrow RCOONa + H_2O$

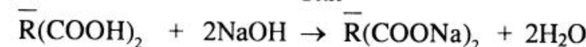

$x \rightarrow x \rightarrow x$

$m_2 = 68.0,1 + (R + 67)x + 40(0,1 - x) \Rightarrow m_2 = 10,8 + (R + 27)x$ (2)

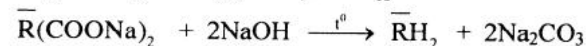
$\Rightarrow m_2 - m_1 = 10,8 - 35x = 9,05 \Rightarrow x = 0,05$ mol

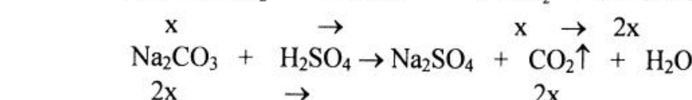
Ví dụ 5: Cho hỗn hợp hai axit cacboxylic hai chức tác dụng với dung dịch NaOH vừa đủ thu được dung dịch chứa m gam hỗn hợp muối. Cho toàn bộ lượng muối thu được tác dụng hết với NaOH dư có mặt CaO đun nóng thu được chất rắn X và hỗn hợp hiđrocacbon Y có tỉ khối so với H_2 bằng 18,5. Cho toàn bộ chất rắn X tác dụng với dung dịch H_2SO_4 loãng, dư thu được 0,4 mol CO_2. Tính giá trị của m.

Giải


$\overline{R}(COOH)_2 + 2NaOH \rightarrow \overline{R}(COONa)_2 + 2H_2O$


$x \rightarrow 2x \rightarrow x$


$\overline{R}(COONa)_2 + 2NaOH \xrightarrow{t^o} \overline{R}H_2 + 2Na_2CO_3$


$x \rightarrow x \rightarrow 2x$

$Na_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$

$2x \rightarrow 2x$

$\Rightarrow n_{CO_2} = 2x = 0,4 \Rightarrow x = 0,2$ mol

$\Rightarrow \overline{M}_Y = \overline{R} + 2 = 18,5.2 \Rightarrow \overline{R} = 35$

$\Rightarrow m = m_{\overline{R}(COONa)_2} = (\overline{R} + 134).0,2 = (35 + 134).0,2 = 33,8$ gam

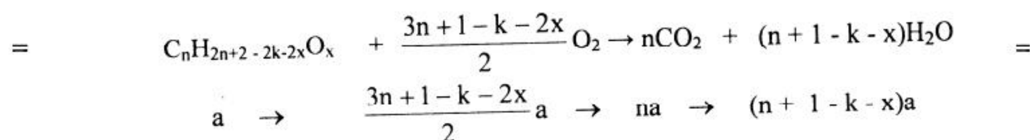
DẠNG 5: BÀI TẬP VỀ PHẢN ỨNG CHÁY

1. Anđehit và xeton

Đặt công thức của anđehit hoặc xeton là $C_nH_{2n+2-2k-2x}O_x$ ($n \geq 1$; $x \geq 1$; $k \geq 0$, riêng xeton $n \geq 3$)

Cần lưu ý rằng: Xuất phát từ công thức tổng quát của hiđrocacbon $C_nH_{2n+2-2k}$ ta thêm vào x nguyên tử oxi (tức là phân tử có x nhóm chức CHO hoặc CO nhưng mỗi nhóm này có 1 liên kết π nên tổng số liên kết π + vòng trong phân tử là x + k nên công thức tổng quát của anđehit hoặc xeton sẽ là $C_nH_{2n+2-2k-2x}O_x$.

=



$$C_nH_{2n+2-2k-2x}O_x \quad + \quad \frac{3n+1-k-2x}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 \quad + \quad (n+1-k-x)H_2O$$

$$a \quad \rightarrow \quad \frac{3n+1-k-2x}{2}a \quad \rightarrow \quad na \quad \rightarrow \quad (n+1-k-x)a$$

- Nếu bài toán cho đốt cháy một anđehit hoặc xeton mà thu được $n_{CO_2} = n_{H_2O} \Leftrightarrow na = (n+1-k-x)a \Leftrightarrow k + x = 1 \Leftrightarrow k = 0$ và $x = 1$ thì đó là các anđehit hoặc xeton no, đơn chức.

$$a = 2(1{,}5n_{CO_2} - n_{O_2})$$

$$n = \frac{n_{CO_2}}{a} = \frac{n_{CO_2}}{2(1{,}5n_{CO_2} - n_{O_2})}$$

- Nếu là hỗn hợp các anđehit hoặc xeton thuộc cùng dãy đồng đẳng thì

$$n_{hh} = 2(1{,}5n_{CO_2} - n_{O_2})$$

$$\bar{n} = \frac{n_{CO_2}}{n_{hh}} = \frac{n_{CO_2}}{2(1{,}5n_{CO_2} - n_{O_2})}$$

- Nếu tính được n = x → Đó là HCHO hoặc HOC - CHO.

  Trường hợp hỗn hợp hai anđehit mà $\bar{n} = \bar{x}$ ⇒ Hai anđehit đó là HCHO vả OHC-CHO.

- Đốt cháy hỗn hợp gồm ancol + anđehit hoặc xeton, thu được $n_{CO_2} < n_{H_2O}$ thì đ là ancol no, đơn chức hoặc đa chức, mạch hở. Nếu anđehit hoặc xeton đề ch no, đơn chức, mạch hở thì: $n_{ancol} = n_{H_2O} - n_{CO_2}$

Gọi n là số nguyên tử C trong phân tử ancol. Ta có:

$$n = \frac{n_{CO_2}(ancol)}{n_{ancol}} < \frac{n_{CO_2}}{n_{H_2O} - n_{CO_2}}$$

- Nếu đề cho đốt cháy hỗn hợp anđehit hoặc xeton no, đơn chức, mạch h ($C_nH_{2n}O$) và ancol no, đơn chức, mạch hở ($C_mH_{2m+2}O$) thì

$$n_{C_mH_{2m+2}O} = n_{H_2O} - n_{CO_2}$$

$$m = \frac{n_{CO_2}(ancol)}{n_{C_mH_{2m+2}O}} < \frac{n_{CO_2}}{n_{H_2O} - n_{CO_2}}$$

$$n_{C_nH_{2n}O} = 2(1{,}5n_{CO_2} - n_{O_2})$$

$$n = \frac{n_{CO_2}(anđehit)}{n_{C_nH_{2n}O}} < \frac{n_{CO_2}}{2(1{,}5n_{CO_2} - n_{O_2})}$$

Ví dụ 1: Hỗn hợp M gồm ancol no, đơn chức, mạch hở X và anđehit no, đ chức, mạch hở Y. Đốt cháy hoàn toàn một lượng M cần dùng vừa đủ 11,2 O_2 (đktc), sinh ra 8,96 lít CO_2 (đktc). Xác định công thức của Y.

=

Giải

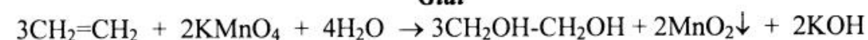
Gọi x, y lần lượt là số mol X, Y.

Khi đốt cháy X thì $n_{O_2} = 1{,}5n_{CO_2}$ nên $y = 2(1{,}5n_{CO_2} - n_{O_2}) = 0{,}2$ mol

$\Rightarrow n_{CO_2} = nx + 0{,}2m = 0{,}4 \Rightarrow m = 1$ (HCHO) (Y)

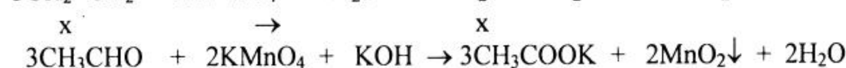
Ví dụ 2: Hỗn hợp X gồm: CH_3CHO, C_2H_4 và $CH_2{=}CHOCH_3$ (đều có số mol bằng nhau). Cho m gam X tác dụng với lượng dư dung dịch $KMnO_4$ loãng nguội, sau khi các phản ứng xảy ra hoàn toàn thu được 12,6 gam các chất hữu cơ. Tính thể tích khí H_2 (đktc) tối thiểu cần dùng để hiđro hoá hoàn toàn m gam X trên.

Giải



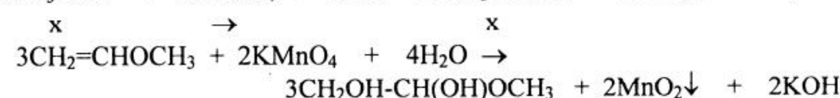
$$3CH_2{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3CH_2OH\text{-}CH_2OH + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$$

$$x \qquad \rightarrow \qquad x$$



$$3CH_3CHO + 2KMnO_4 + KOH \rightarrow 3CH_3COOK + 2MnO_2\downarrow + 2H_2O$$

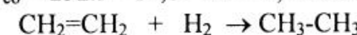
$$x \qquad \rightarrow \qquad x$$



$$3CH_2{=}CHOCH_3 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3CH_2OH\text{-}CH(OH)OCH_3 + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$$

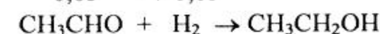
$$x \qquad \rightarrow \qquad x$$

$\Rightarrow m_{hữu\ cơ} = 252x = 12{,}6 \Rightarrow x = 0{,}05$ mol



$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3\text{-}CH_3$$

$$0{,}05 \rightarrow 0{,}05$$



$$CH_3CHO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2OH$$

$$0{,}05 \rightarrow 0{,}05$$



$$CH_2{=}CHOCH_3 + H_2 \rightarrow CH_3CH_2OCH_3$$

$$0{,}05 \rightarrow 0{,}05$$

$\Rightarrow n_{H_2} = 0{,}15\,mol \Rightarrow V_{H_2} = 3{,}36$ lít

Ví dụ 3: Hỗn hợp M gồm xeton X và anken Y. Đốt cháy hoàn toàn một lượng M cần dùng vừa đủ 12,32 lít O_2 (đktc), sinh ra 8,96 lít CO_2 (đktc) và 7,2 gam H_2O. Xác định công thức của X.

Giải

$n_{CO_2} = n_{H_2O} \Rightarrow$ X là xeton no, đơn chức, mạch hở ($C_nH_{2n}O$)

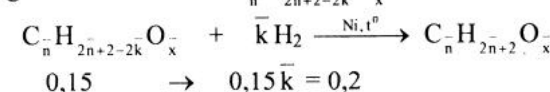
$\Rightarrow x = 2(1{,}5n_{CO_2} - n_{O_2}) = 0{,}1$ mol

$\Rightarrow n_{CO_2} = 0{,}1n + mz = 0{,}4$. Do $n \geq 3$ nên n = 3 (CH_3COCH_3)

Ví dụ 4: Hiđro hoá hoàn toàn 0,15 mol hỗn hợp X gồm hai anđehit no, mạch hở cần dùng vừa đủ 4,48 lít H_2 (đktc). Mặt khác, đốt cháy toàn bộ lượng X trên sinh ra 4,48 lít CO_2 (đktc). Xác định công thức của hai anđehit.

Giải

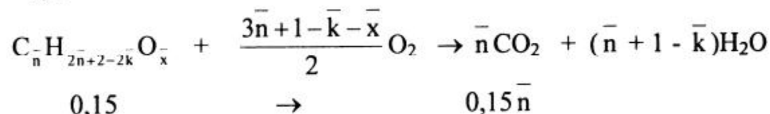
Đặt công thức chung của hai anđehit là $C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2-2\bar{k}}O_{\bar{x}}$



$$C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2-2\bar{k}}O_{\bar{x}} + \bar{k}H_2 \xrightarrow{Ni,\,t^o} C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2}O_{\bar{x}}$$

$$0{,}15 \rightarrow 0{,}15\bar{k} = 0{,}2$$

$\Rightarrow \bar{k} = \dfrac{0,2}{0,15} = 1,33$



$$C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2-2\bar{k}}O_{\bar{x}} + \frac{3\bar{n}+1-\bar{k}-\bar{x}}{2}O_2 \rightarrow \bar{n}CO_2 + (\bar{n}+1-\bar{k})H_2O$$

$$0,15 \qquad \rightarrow \qquad 0,15\bar{n}$$

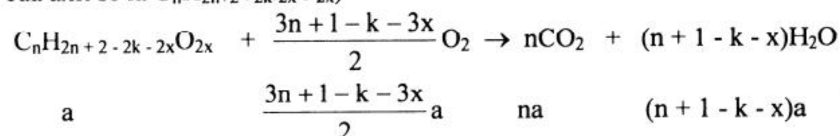
$$\Rightarrow \bar{n} = \frac{n_{CO_2}}{n_{C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2-2\bar{k}}O_{\bar{x}}}} = \frac{0,2}{0,15} = 1,33 \Rightarrow \bar{n} = \bar{k}$$

$\Rightarrow$ Hai anđehit đó là HCHO và HOC-CHO

2. Axit cacboxylic

Đặt công thức tổng quát của axit cacboxylic là $C_nH_{2n+2-2k-2x}O_{2x}$ ($n \geq x \geq 1$; $k \geq 0$).

Cần lưu ý rằng: Cũng như anđehit hoặc xeton, ở axit cacboxylic, xuất phát từ công thức tổng quát của hiđrocacbon $C_nH_{2n+2-2k}$ ta thêm vào 2x nguyên tử oxi (tức là phân tử có x nhóm chức COOH, nhưng mỗi nhóm này có 1 liên kết π nên tổng số liên kết π + vòng trong phân tử là x + k nên công thức tổng quát của axit sẽ là $C_nH_{2n+2-2k-2x}O_{2x}$)



$$C_nH_{2n+2-2k-2x}O_{2x} + \frac{3n+1-k-3x}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1-k-x)H_2O$$

$$a \qquad \frac{3n+1-k-3x}{2}a \qquad na \qquad (n+1-k-x)a$$

- Nếu bài toán cho đốt cháy hoàn toàn một axit cacboxylic thu được $n_{H_2O} = n_{CO_2} \Leftrightarrow na = (n+1-k-x)a \Leftrightarrow k + x = 1 \Leftrightarrow k = 0$ và $x = 1$

$\Rightarrow$ Đó là axit no, đơn chức, mạch hở.

$$n_{C_nH_{2n}O_2} = 1,5n_{CO_2} - n_{O_2}$$

$$n = \frac{n_{CO_2}}{1,5n_{CO_2} - n_{O_2}}$$

Đối với các axit cacboxylic thuộc cùng dãy đồng đẳng, khi đốt cháy mà thu được $n_{CO_2} = n_{H_2O} \Leftrightarrow \bar{n}a = (\bar{n}+1-k-x)a \Leftrightarrow k + x = 1 \Leftrightarrow k = 0$ và $x = 1 \Rightarrow$ Đó là các axit no, đơn chức, mạch hở

$$n_{C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}}O_2} = 1,5n_{CO_2} - n_{O_2}$$

$$\bar{n} = \frac{n_{CO_2}}{1,5n_{CO_2} - n_{O_2}}$$

Ghi nhớ tính số mol axit: Trường hợp anđehit hoặc xeton no, đơn chức, mạch hở có một nguyên tử oxi thì khi tính số mol có nhân 2 của hiệu $(1,5n_{CO_2} - n_{O_2})$ còn trong axit no, đơn chức, mạch hở có hai nguyên tử oxi nên số mol axit không có nhân 2 của hiệu $(1,5n_{CO_2} - n_{O_2})$.

Để khỏi nhầm lẫn thứ tự thì bạn đọc có thể dùng giá trị tuyệt đối của hiệu $|1,5n_{CO_2} - n_{O_2}| = |n_{O_2} - 1,5n_{CO_2}|$.

- Nếu tính được n = x $\Rightarrow$ Axit cacboxylic đó là HCOOH hoặc HOOC-COOH.
- Nếu là hỗn hợp 2 axit mà tính được $\bar{n} = \bar{x} \Rightarrow$ Đó là HCOOH và HOOC-COOH
- Nếu đốt cháy hỗn hợp gồm ancol và axit cacboxylic thu được $n_{CO_2} < n_{H_2O}$ thì ancol đó là no ($C_nH_{2n+2}O_x$)

$$n_{ancol} = n_{H_2O} - n_{CO_2}$$

$$n = \frac{n_{CO_2}(ancol)}{n_{H_2O} - n_{CO_2}} < \frac{n_{CO_2}}{n_{H_2O} - n_{CO_2}}$$

Nếu đề cho axit và ancol đều no, đơn chức, mạch hở thì

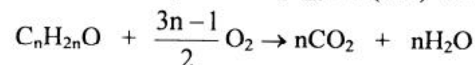
$$n_{axit} = 1,5n_{CO_2} - n_{O_2}$$

(Vì khi đốt cháy ancol no, đơn chức, mạch hở thì $n_{O_2} = 1,5n_{CO_2}$)

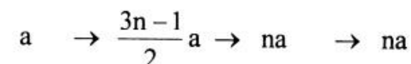
$$m = \frac{n_{CO_2}(axit)}{1,5n_{CO_2} - n_{O_2}} < \frac{n_{CO_2}}{1,5n_{CO_2} - n_{O_2}}$$

(m là số nguyên tử cacbon trong phân tử axit)

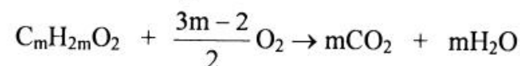
- Nếu đốt cháy hỗn hợp gồm anđehit hoặc xeton và axit cacboxylic thu được $n_{CO_2} = n_{H_2O}$ thì các chất đó đều no, đơn chức, mạch hở. Khi đó, nếu đặt công thức tổng quát của anđehit hoặc xeton $C_nH_{2n}O$: a (mol) và axit là $C_mH_{2m}O_2$: b (mol).



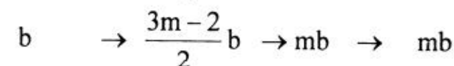
$$C_nH_{2n}O + \frac{3n-1}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O$$



$$a \rightarrow \frac{3n-1}{2}a \rightarrow na \rightarrow na$$



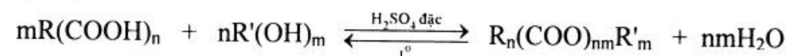
$$C_mH_{2m}O_2 + \frac{3m-2}{2}O_2 \rightarrow mCO_2 + mH_2O$$



$$b \rightarrow \frac{3m-2}{2}b \rightarrow mb \rightarrow mb$$

$$\Rightarrow 0,5a + b = 1,5n_{CO_2} - n_{O_2}$$

- Este là hợp chất hữu cơ được tạo ra khi thay thế nhóm OH của axit cacboxylic bởi nhóm OR'.



$$mR(COOH)_n + nR'(OH)_m \underset{t^o}{\overset{H_2SO_4\ đặc}{\rightleftharpoons}} R_n(COO)_{nm}R'_m + nmH_2O$$

axit $\qquad\qquad$ este

Este là đồng phân của axit cacboxylic nên có cùng công thức tổng quát với axit cacboxylic.

Ví dụ 1: Đốt cháy hoàn toàn 18,8 gam hỗn hợp X gồm CH_3COOH, $CH_3COOC_xH_y$, C_xH_yOH thu được 20,16 lít CO_2 (đktc) và 14,4 gam H_2O. Mặt khác, cho 18,8 gam X tác dụng vừa đủ với 150 ml dung dịch NaOH 1M đun nóng, thu được 11,6 gam C_xH_yOH.

a) Xác định công thức phân tử của C_xH_yOH.

b) Nếu đun nóng hỗn hợp gồm 18 gam CH_3COOH và 11,6 gam C_xH_yOH với H_2SO_4 đặc để thực hiện phản ứng este hóa thì thu được 16 gam $CH_3COOC_xH_y$. Tính hiệu suất phản ứng este hóa.

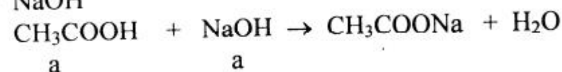
Giải

a) $n_{CO_2} = \frac{20,16}{22,4} = 0,9\,mol$; $n_{H_2O} = \frac{14,4}{18} = 0,8\,mol$

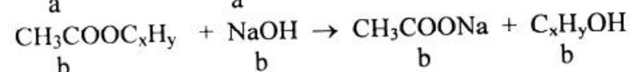
Gọi a, b, c lần lượt là số mol của CH_3COOH, $CH_3COOC_xH_y$, C_xH_yOH. Ta có:

$$60a + (59 + 12x + y)b + (12x + y + 17)c = 18,8 \quad (1)$$

- X + NaOH



$$\underset{a}{CH_3COOH} + \underset{a}{NaOH} \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$



$$\underset{b}{CH_3COOC_xH_y} + \underset{b}{NaOH} \rightarrow \underset{b}{CH_3COONa} + \underset{b}{C_xH_yOH}$$

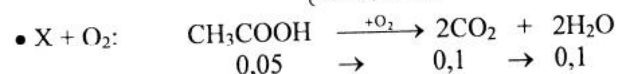
$\Rightarrow n_{NaOH} = a + b = 0,15 \quad (2)$

$m_{C_xH_yOH} = (12x + y + 17)(b + c) = 11,6 \quad (3)$

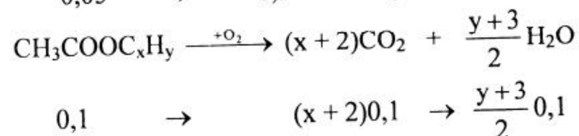
Từ (1) và (3) $\Rightarrow 60a + 42b = 7,2 \quad (4)$

Giải hệ (2) và (4) ta được: $\begin{cases} a = 0,05\,mol \\ b = 0,1\,mol \end{cases}$

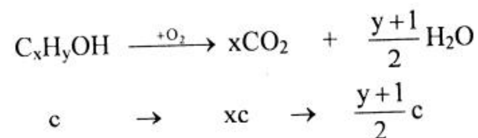
- $X + O_2$:



$$CH_3COOH \xrightarrow{+O_2} 2CO_2 + 2H_2O$$
$$0,05 \rightarrow 0,1 \rightarrow 0,1$$



$$CH_3COOC_xH_y \xrightarrow{+O_2} (x+2)CO_2 + \frac{y+3}{2}H_2O$$
$$0,1 \rightarrow (x+2)0,1 \rightarrow \frac{y+3}{2}0,1$$



$$C_xH_yOH \xrightarrow{+O_2} xCO_2 + \frac{y+1}{2}H_2O$$
$$c \rightarrow xc \rightarrow \frac{y+1}{2}c$$

$\Rightarrow n_{CO_2} = 0,1 + (x+2)0,1 + xc = 0,9$

$\Rightarrow x(0,1 + c) = 0,6 \Rightarrow 0,1 + c = \frac{0,6}{x} \quad (5)$

Thay (5) vào (3) $\Rightarrow (12x + y + 17)\frac{0,6}{x} = 11,6 \Rightarrow 22x - 3y = 51 \quad (6)$

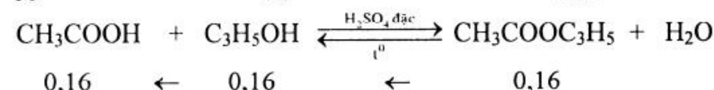
Mặt khác: $n_{H_2O} = 0,1 + \frac{y+3}{2}0,1 + \frac{y+1}{2}c = 0,8$

$\Rightarrow 0,1 + c = \frac{1,2}{y+1} \quad (7)$

Từ (5) và (7) $\Rightarrow \frac{1,2}{y+1} = \frac{0,6}{x} \Rightarrow 2x - y = 1 \quad (8)$

Giải hệ (6) và (8) $\Rightarrow$ x = 3 và y = 5 (C_3H_5OH)

b) $n_{CH_3COOH} = \frac{18}{60} = 0,3\,mol; n_{C_3H_5OH} = \frac{11,6}{58} = 0,2\,mol; n_{CH_3COOC_3H_5} = \frac{16}{100} = 0,16\,mol$



$$CH_3COOH + C_3H_5OH \underset{t^0}{\overset{H_2SO_4\ đặc}{\rightleftharpoons}} CH_3COOC_3H_5 + H_2O$$
$$0,16 \leftarrow 0,16 \leftarrow 0,16$$

Do $\frac{n_{CH_3COOH}}{1} > \frac{n_{C_3H_5OH}}{1}$ nên ta tính hiệu suất phản ứng theo số mol C_3H_5OH:

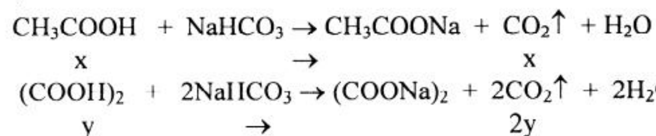
$$H = \frac{0,16.100\%}{0,2} = 80\%$$

Ví dụ 2: Hỗn hợp M gồm 2 axit cacboxylic X và Y (chỉ chứa chức axit, $M_X < M_Y$). Đốt cháy hoàn toàn 0,1 mol M thu được 0,2 mol CO_2. Đem 0,1 mol M tác dụng với $NaHCO_3$ dư thu được 4,032 lít CO_2 (đktc). Biết M không tham gia phản ứng tráng bạc. Tính phần trăm khối lượng của Y trong M.

Giải

M không tham gia phản ứng tráng bạc $\Rightarrow$ M không chứa HCOOH

$\bar{n} = \frac{n_{CO_2}}{n_X} = \frac{0,2}{0,1} = 2 \Rightarrow$ X là CH_3COOH và Y là $(COOH)_2$



$$\underset{x}{CH_3COOH} + NaHCO_3 \rightarrow CH_3COONa + \underset{x}{CO_2\uparrow} + H_2O$$
$$\underset{y}{(COOH)_2} + 2NaHCO_3 \rightarrow (COONa)_2 + \underset{2y}{2CO_2\uparrow} + 2H_2O$$

Ta có hệ:

$$\begin{cases} x + y = 0,1 \\ x + 2y = 0,18 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,02\,mol \\ y = 0,08\,mol \end{cases} \Rightarrow \%m_Y = \frac{90.0,08.100\%}{60.0,02 + 90.0,08} = 85,71\%$$

Ví dụ 3: Đốt cháy hoàn toàn một axit cacboxylic đơn chức X, cần dùng vừa đủ V lít (đktc) không khí (chứa 80% N_2 về thể tích, còn lại là O_2) thu được 0,4 mol CO_2; 0,3 mol H_2O và 1,8 mol N_2. Xác định công thức phân tử của X và tính giá trị của V.

Giải

n_{O_2} (không khí) $= \frac{1}{4}n_{N_2} = 0,45\,mol$

$\Rightarrow n_X = \frac{1}{2}n_O(X) = n_{CO_2} + \frac{1}{2}n_{H_2O} - n_{O_2} = 0,1\,mol$; V = (0,45 + 1,8).22,4 = 50,4 lít

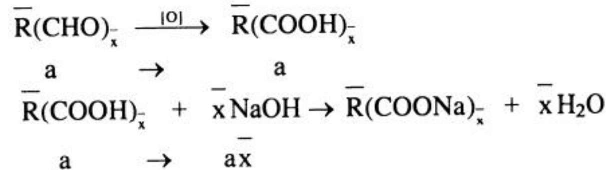
Đặt X: $C_nH_mO_2 \Rightarrow n = \frac{n_{CO_2}}{n_X} = 4$; $m = \frac{2n_{H_2O}}{n_X} = 6$

⇒ Công thức phân tử của X là C_3H_5COOH

Ví dụ 4: Oxi hóa hỗn hợp X gồm 2 anđehit thu được hỗn hợp Y gồm hai axit tương ứng. Trung hòa Y bằng lượng vừa đủ NaOH thu được dung dịch Z. Cô cạn dung dịch Z, rồi đem đốt cháy hoàn toàn chất rắn thu được sau khi cô cạn, sinh ra H_2O: 0,175 mol Na_2CO_3 và 0,175 mol CO_2. Xác định công thức của hai anđehit.

Giải

Theo định luật bảo toàn nguyên tố: $n_{NaOH} = 2n_{Na_2CO_3} = 0,35$ mol



$$\bar{R}(CHO)_{\bar{x}} \xrightarrow{[O]} \bar{R}(COOH)_{\bar{x}}$$

$$a \rightarrow a$$

$$\bar{R}(COOH)_{\bar{x}} + \bar{x}NaOH \rightarrow \bar{R}(COONa)_{\bar{x}} + \bar{x}H_2O$$

$$a \rightarrow a\bar{x}$$

$\Rightarrow n_{NaOH} = a\bar{x} = 0,35 \Rightarrow \bar{x} = \frac{0,35}{a}$ (1)

Gọi $\bar{n}$ là số nguyên tử cacbon trung bình của hai anđehit. Ta có:

$$\bar{n} = \frac{\Sigma n_C}{a} = \frac{0,175+0,175}{a} = \frac{0,35}{a} \quad (2)$$

Từ (1) và (2) ⇒ $\bar{n} = \bar{x}$ ⇒ Hai anđehit là HCHO và OHC-CHO

Ví dụ 5: Axit cacboxylic X hai chức (có phần trăm khối lượng của oxi nhỏ hơn 70%), Y và Z là hai ancol đồng đẳng kế tiếp ($M_Y < M_Z$). Đốt cháy hoàn toàn 0,2 mol hỗn hợp gồm X, Y, Z cần vừa đủ 8,96 lít khí O_2 (đktc), thu được 7,84 lít khí CO_2 (đktc) và 8,1 gam H_2O. Tính phần trăm khối lượng của Y trong hỗn hợp trên.

Giải

$\%M_{O(X)} = \frac{16.4}{M_X} < \frac{70}{100} \Rightarrow M_X > 91,43 \Rightarrow R + 2.45 > 91,43 \Rightarrow R > 1,43$

⇒ X có C ≥ 3

$n_{O_2} = \frac{8,96}{22,4} = 0,4\,mol$; $n_{CO_2} = \frac{7,84}{22,4} = 0,35\,mol$; $n_{H_2O} = \frac{8,1}{18} = 0,45\,mol$

Do $n_{H_2O} > n_{CO_2}$ nên Y, Z là hai ancol no.

$$\bar{n} = \frac{n_{CO_2}}{n_{hh}} = \frac{0,35}{0,2} = 1,75 \Rightarrow \text{Có 1 chất có C < 1,75}$$

⇒ Chỉ có thể là CH_3OH (Z) ⇒ Y là CH_3CH_2OH

Gọi x, y, z lần lượt là số mol X, Y, Z. Ta có: x + y + z = 0,2 (1)

Theo bảo toàn nguyên tố oxi: $4n_X + n_Y + n_Z + 2n_{O_2} = 2n_{CO_2} + n_{H_2O}$

⇒ 4x + y + z + 2.0,4 = 2.0,35 + 0,45 ⇒ 4x + y + z = 0,35 (2)

Từ (1) và (2) ⇒ x = 0,05 mol

Gọi n là số nguyên tử C của X (n ≥ 3). Ta có:

$n_{CO_2} = 0,05n + y + 2z = 0,35 \Rightarrow 0,05n + z = 0,2 \Rightarrow 0,05n < 0,2$

⇒ n < 4 ⇒ n = 3 ⇒ X là HOOC–CH_2–COOH (axit malonic)

⇒ z = 0,2 - 0,05.3 = 0,05 mol ⇒ y = 0,2 - (x + z) = 0,1 mol

Theo định luật bảo toàn khối lượng:

$$m_{hh} + m_{O_2} = m_{CO_2} + m_{H_2O}$$

$\Rightarrow m_{hh} = 44.0,35 + 18.0,45 - 32.0,4 = 10,7$ gam

Phần trăm khối lượng của Y trong hỗn hợp là

$$\%M_Y = \frac{0,1.32.100\%}{10,7} = 29,9\%$$

Ví dụ 6: Hỗn hợp X gồm một axit cacboxylic no, đơn chức, mạch hở và một ancol đơn chức, mạch hở. Đốt cháy hoàn toàn 21,7 gam X, thu được 20,16 lít khí CO_2 (đktc) và 18,9 gam H_2O. Thực hiện phản ứng este hóa X với hiệu suất 60%, thu được m gam este. Tính giá trị của m.

Giải

Đặt công thức tổng quát của axit no, đơn chức, mạch hở là $C_nH_{2n}O_2$.

$n_{CO_2} = \frac{20,16}{22,4} = 0,9\,mol < n_{H_2O} = \frac{18,9}{18} = 1,05\,mol$

⇒ Đó là ancol no, đơn chức mạch hở ($C_mH_{2m+2}O$)

$\Rightarrow n_{C_mH_{2m+2}O} = n_{H_2O} - n_{CO_2} = 1,05 - 0,9 = 0,15\,mol$

Theo định luật bảo toàn khối lượng:

$$m_{O_2} = n_{CO_2} + m_{H_2O} - m_X = 0,9.44 + 18,9 - 21,7 = 36,8\,gam$$

$\Rightarrow n_{O_2} = \frac{36,8}{32} = 1,15\,mol$

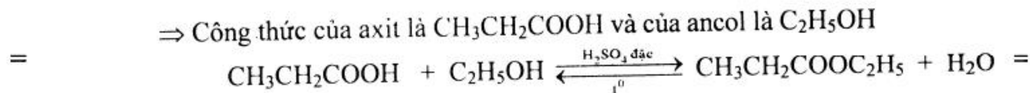
Theo bảo toàn nguyên tố oxi:

$$2n_{C_nH_{2n}O_2} + n_{C_mH_{2m+2}O} + 2n_{O_2} = 2n_{CO_2} + n_{H_2O}$$

$\Rightarrow n_{C_nH_{2n}O_2} = 0,2\,mol \Rightarrow n_{CO_2} = 0,2n + 0,15m = 0,9 \Rightarrow 4n + 3m = 18$

n	1	2	3	4
m	$\frac{14}{3}$ (loại)	$\frac{10}{3}$ (loại)	2 (nhận)	$\frac{2}{3}$ (loại)

$\Rightarrow$ Công thức của axit là CH_3CH_2COOH và của ancol là C_2H_5OH



$$CH_3CH_2COOH + C_2H_5OH \xrightleftharpoons[t^0]{H_2SO_4\ đặc} CH_3CH_2COOC_2H_5 + H_2O$$

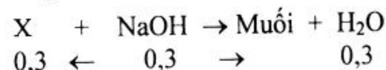
n_0	0,2	0,15	
n	0,15.0,6 ←	0,15.0,6 →	0,15.0,6

$\Rightarrow m = 102.0,15.0,6 = 9,18$ gam

Ví dụ 7: Hỗn hợp X chứa ba axit cacboxylic đều đơn chức, mạch hở, gồm một axit no và hai axit không no đều có một liên kết đôi (C=C). Cho m gam X tác dụng vừa đủ với 150 ml dung dịch NaOH 2M, thu được 25,56 gam hỗn hợp muối. Đốt cháy hoàn toàn m gam X, hấp thụ toàn bộ sản phẩm cháy bằng dung dịch NaOH dư, khối lượng dung dịch tăng thêm 40,08 gam. Tính tổng khối lượng của hai axit cacboxylic không no trong m gam X.

Giải

Đặt công thức tổng quát của axit đơn chức no, mạch hở $C_nH_{2n}O_2$: x (mol) và hai axit không no đều có một liên kết đôi (C=C) là $C_{\overline{m}}H_{2\overline{m}-2}O_2$: y (mol).



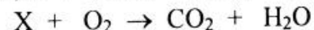
$$X + NaOH \rightarrow Muối + H_2O$$
$$0,3 \leftarrow 0,3 \rightarrow 0,3$$

$\Rightarrow x + y = 0,3$ (1)

Theo định luật bảo toàn khối lượng:

$$m_X + m_{NaOH} = m_{muối} + m_{H_2O}$$

$\Rightarrow m_X = 25,56 + 18.0,3 - 40.0,3 = 18,96$ gam



$$X + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Gọi a, b lần lượt là số mol CO_2 và H_2O. Bình đựng dung dịch NaOH hấp thụ khí CO_2 và hơi H_2O. Ta có:

$$44a + 18b = 40,08 \quad (1)$$

Theo định luật bảo toàn khối lượng:

$$m_{O_2} = 40,08 - 18,96 = 21,12 \text{ gam} \Rightarrow n_{O_2} = \frac{21,12}{32} = 0,66 \text{ mol}$$

Theo bảo toàn nguyên tố oxi:

$$2(x + y) + 2.0,66 = 2a + b$$

$\Rightarrow 2a + b = 1,92$ (2)

Giải hệ (1) và (2) ta được: $\begin{cases} a = 0,69 \text{ mol} \\ b = 0,54 \text{ mol} \end{cases}$

$\Rightarrow y = b - a = 0,15 \text{ mol} \Rightarrow x = 0,15$ mol

$\Rightarrow n_{CO_2} = 0,15n + 0,15\overline{m} = 0,69$

Do $\overline{m} > 3 \Rightarrow n < \dfrac{0,69 - 0,45}{0,15} = 1,6 \Rightarrow n = 1$ và $\overline{m} = 3,6$

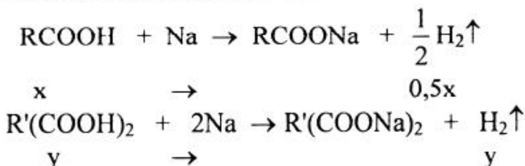
$\Rightarrow m_{C_{\overline{m}}H_{2\overline{m}-2}O_2} = (14.3,6 + 30).0,15 = 12,06$ gam

Ví dụ 8: Cho X và Y là hai axit cacboxylic mạch hở, có cùng số nguyên tử cacbon, trong đó X đơn chức, Y hai chức. Chia hỗn hợp X và Y thành hai phần bằng nhau. Phần một tác dụng hết với Na, thu được 4,48 lít khí H_2 (đktc). Đốt cháy hoàn toàn phần hai, thu được 13,44 lít khí CO_2 (đktc). Tính phần trăm khối lượng của Y trong hỗn hợp.

Giải

Đặt công thức tổng quát: (X): RCOOH và Y: $R'(COOH)_2$

Gọi x, y lần lượt là số mol X, Y. Ta có:



$$RCOOH + Na \rightarrow RCOONa + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$
$$x \rightarrow 0,5x$$
$$R'(COOH)_2 + 2Na \rightarrow R'(COONa)_2 + H_2\uparrow$$
$$y \rightarrow y$$

$\Rightarrow n_{H_2} = 0,5x + y = 0,2$ (1)

Gọi n là số nguyên tử C của hai axit. Ta có:

$$n = \frac{n_{CO_2}}{x + y} = \frac{0,6}{x + y} \Rightarrow \frac{0,6}{x + 2y} = 1,5 < n < \frac{0,6}{0,5x + y} = 3$$

$\Rightarrow n = 2 \Rightarrow$ Hai axit là CH_3COOH (X) và $HOOC-CH_2-COOH$ (Y)

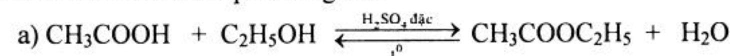
Ta có hệ: $\begin{cases} 0,5x + y = 0,2 \\ x + y = 0,3 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,2 \text{ mol} \\ y = 0,1 \text{ mol} \end{cases}$

Phần trăm khối lượng của Y trong hỗn hợp là

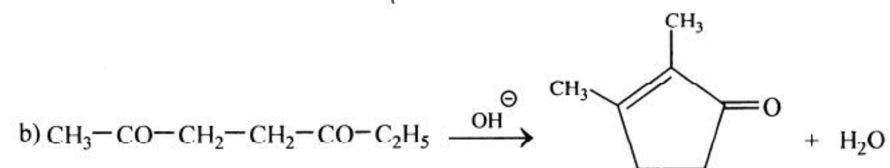
$$\%m_Y = \frac{90.0,1.100\%}{90.0,1 + 0,2.60} = 42,86\%$$

C. BÀI TẬP

1. Sắp xếp (có giải thích) theo trình tự tăng dần tính axit của các chất trong từng dãy sau: axit phenyletanoic, axit 3-phenylpropanoic, axit xiclohexyletanoic, axit 1-metylxiclohexan-cacboxylic.
2. Từ axetilen, các chất vô cơ và điều kiện cần thiết, hãy viết phương trình hóa học điều chế:
   a) Axit phenyletanoic. b) Xiclopentanon
3. Viết cơ chế của các phản ứng sau:



a) $CH_3COOH + C_2H_5OH \xrightleftharpoons[t^0]{H_2SO_4\ đặc} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$

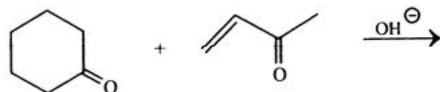


4. Viết sơ đồ điều chế các axit sau đây:

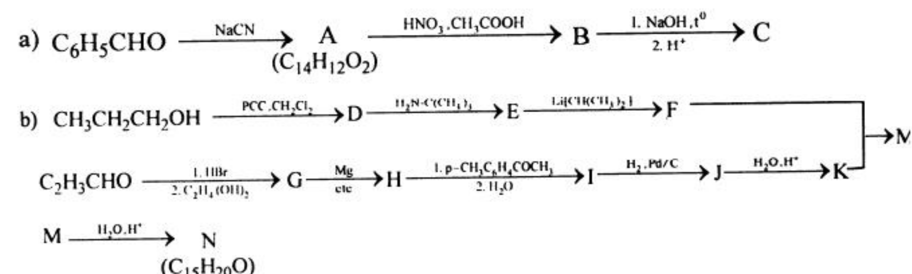
a) Axit benzoic, phenyletanoic, 3-phenylpropanoic từ benzen và các hoá chất cần thiết khác.

b) Axit xiclohexyletanoic, 1-metylxiclohexan-cacboxylic từ metylenxiclohexan và các hoá chất cần thiết khác.

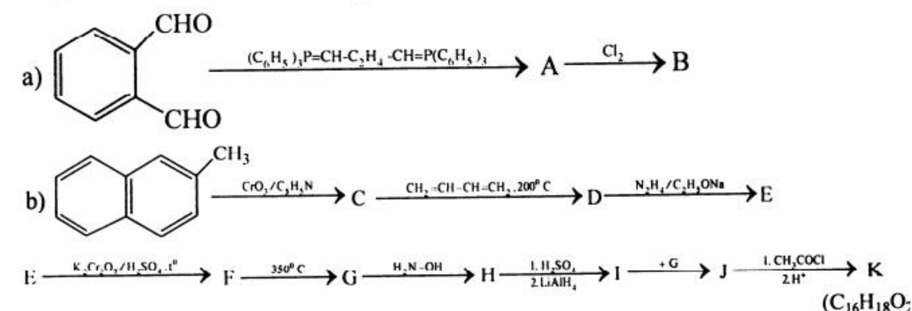
5. Hãy cho biết sản phẩm của phản ứng sau và giải thích sự hình thành sản phẩm đó:



6. Viết công thức cấu tạo của các hợp chất hữu cơ A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K M, N để hoàn thành sơ đồ chuyển hóa sau:



7. Viết công thức cấu tạo của các hợp chất hữu cơ A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K để hoàn thành các sơ đồ chuyển hóa sau:



8. Một axit cacboxylic A có công thức nguyên là $C_5H_8O_2$. Hợp chất này tồn tại ở dạng đồng phân lập thể là A_1 và A_2. Để giải thích cấu trúc của hai đồng phân trên, người ta xử lí A với ozon. Sau phản ứng thu được axetanđehit và axit 2-oxopropanoic. Khi hiđro hóa A_1 và A_2 bằng hiđro (trên thanh tiếp xúc Platin) sẽ sinh ra hỗn hợp raxemic của axit cacboxylic B.

a) Viết CTCT các đồng phân hình học của A_1 và A_2, gọi tên

b) Viết công thức chiếu Fisơ các đồng phân của B và gọi tên

c) Viết phương trình phản ứng của A_1 và A_2 với brom. Mô tả cơ chế của phản ứng và cho biết trong các sản phẩm đó.

9. Cho m gam hỗn hợp X gồm $HCOOCH=CH_2$, CH_3COOH và $OHC-CH_2-CHO$ phản ứng với lượng dư dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3 đun nóng, thu được tối đa 54 gam Ag. Mặt khác, nếu cho m gam X tác dụng với Na dư, thu được 0,28 lít H_2 (đktc). Tính giá trị của m.

10. Oxi hóa không hoàn toàn 5,06 gam một ancol đơn chức X thu được 6,66 gam hỗn hợp sản phẩm Y gồm anđehit, axit cacboxylic, ancol dư và nước. Nếu cho một nửa hỗn hợp Y tác dụng với $NaHCO_3$ dư thì khi kết thúc phản ứng thu được 0,015 mol CO_2, còn nếu cho một nửa hỗn hợp Y còn lại tác dụng vừa đủ với Na thì thu được 3,99 gam chất rắn Z. Xác định công thức phân tử và tính hiệu suất oxi hóa ancol X.

11. Để hiđro hoá hoàn toàn 0,15 mol hỗn hợp X gồm hai anđehit X_1, X_2 (đều mạch hở, X_2 nhiều hơn X_1 một nhóm CHO, X_2 có số nguyên tử cacbon trong phân tử không vượt quá 5) có khối lượng 9 gam, cần vừa đủ 0,3 mol H_2. Mặt khác, khi cho cũng lượng X trên, phản ứng với lượng dư dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3, thu được 40,5 gam Ag. Xác định công thức của X_1 và X_2.

12. Hỗn hợp X gồm axit hữu cơ no, đơn chức Y và axit no, hai chức Z. Cho a gam X tác dụng với lượng dư Na, sinh ra 3,92 lít H_2 (đktc). Nếu đốt cháy hết a gam X, sinh ra 7,84 lít CO_2 (đktc) và 5,4 gam H_2O.

a) Xác định công thức của hai axit.

b) Thêm 18,4 gam C_2H_5OH vào a gam X trên. Thực hiện phản ứng este ở điều kiện thích hợp với hiệu suất chung đạt 75%. Tính số gam este tạo ra.

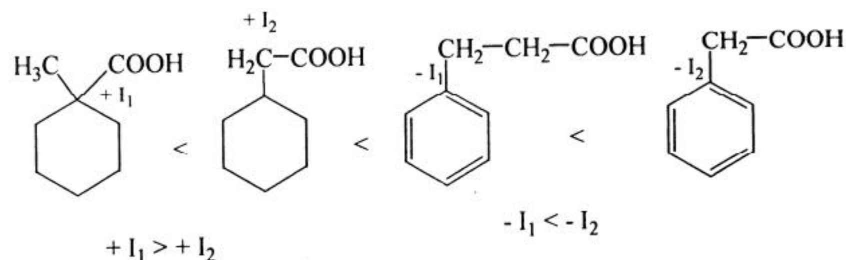
13. Hỗn hợp M gồm hai axit X, Y có cùng số nguyên tử cacbon và $C \leq 3$. Chia M thành hai phần bằng nhau. Cho phần 1 tác dụng hết với $NaHCO_3$, sinh ra 0,15 mol CO_2. Đốt cháy hoàn toàn phần 2 thu được 0,3 mol CO_2. Xác định công thức phân tử và tính phần trăm khối lượng của mỗi axit trong M.

14. Hỗn hợp M gồm ancol no, đơn chức, mạch hở X và anđehit no, đơn chức, mạch hở Y. Đốt cháy hoàn toàn một lượng M cần dùng vừa đủ 11,2 lít O_2 (đktc), sinh ra 8,96 lít CO_2 (đktc). Mặt khác, cho toàn bộ lượng M trên phản ứng hết với CuO, nung nóng thu được sản phẩm hữu cơ Z. Cho Z tác dụng với lượng dư dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3, thu được 108 gam Ag. Xác định công thức của X và Y.

15. Oxi hóa 6,9 gam hỗn hợp chứa cùng số mol của hai ancol đơn chức thành anđehit thì dùng hết 12 gam CuO. Cho toàn bộ lượng anđehit thu được phản ứng với dung dịch $AgNO_3$ trong amoniac thì thu được 48,6 gam bạc. Hãy xác định công thức cấu tạo của hai ancol đó, biết rằng các phản ứng xảy ra hoàn toàn.

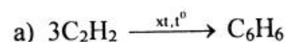
D. HƯỚNG DẪN GIẢI

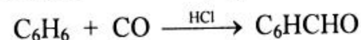
1.

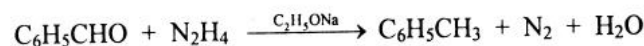


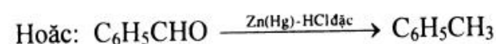
Các gốc hiđrocacbon có hiệu ứng + I lớn thì K_a giảm và - I lớn thì K_a tăng

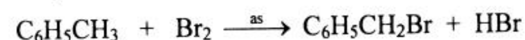
2.

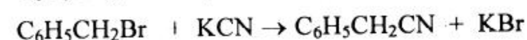
a) 

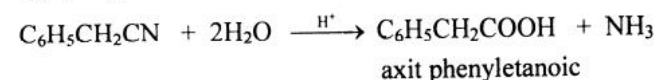


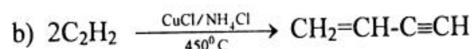


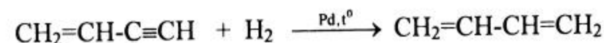


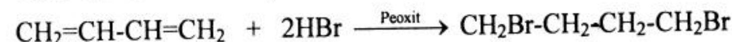


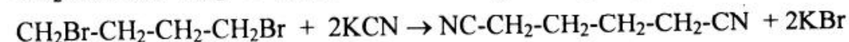


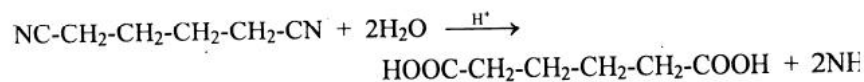


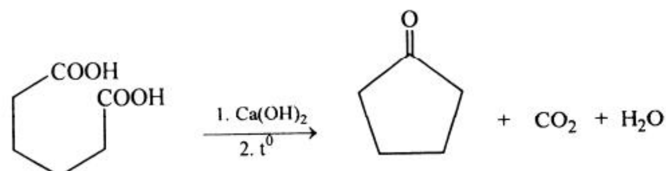
b) 





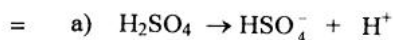


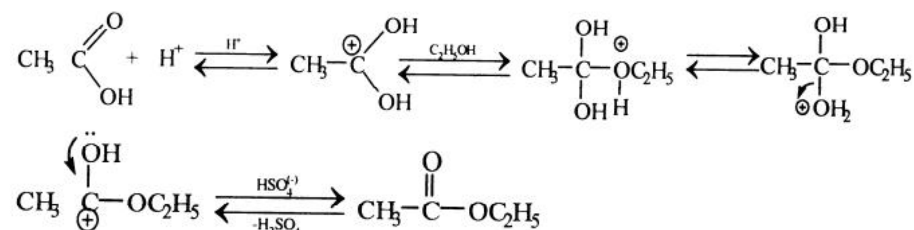


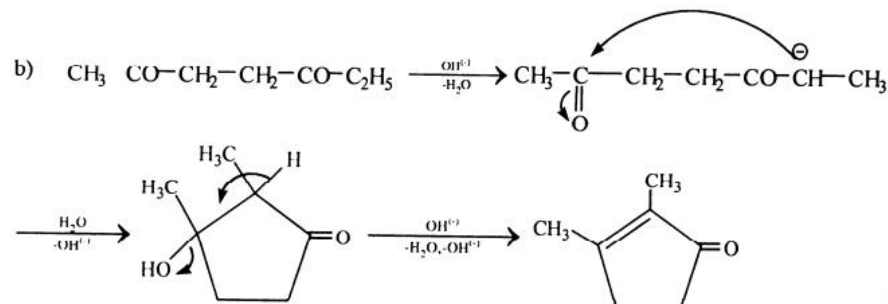


Xiclopentanon

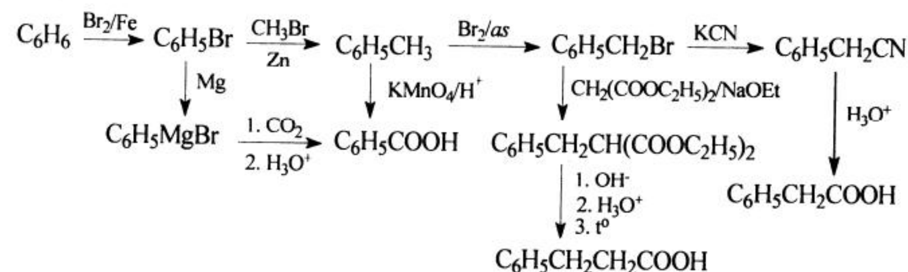
3.

a) 

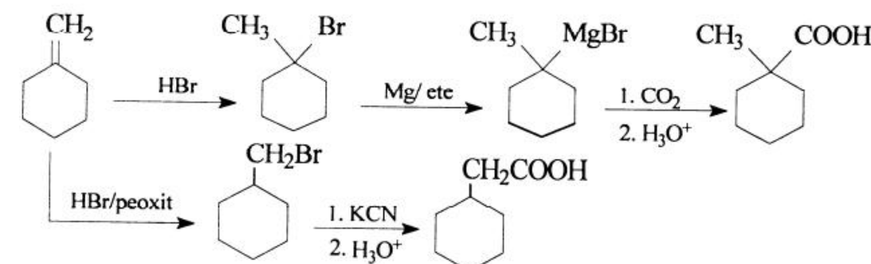


b) 

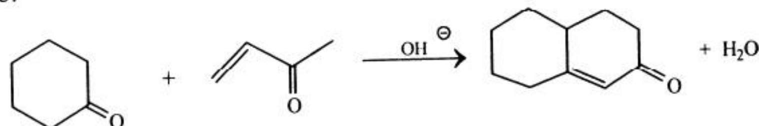
4. a)



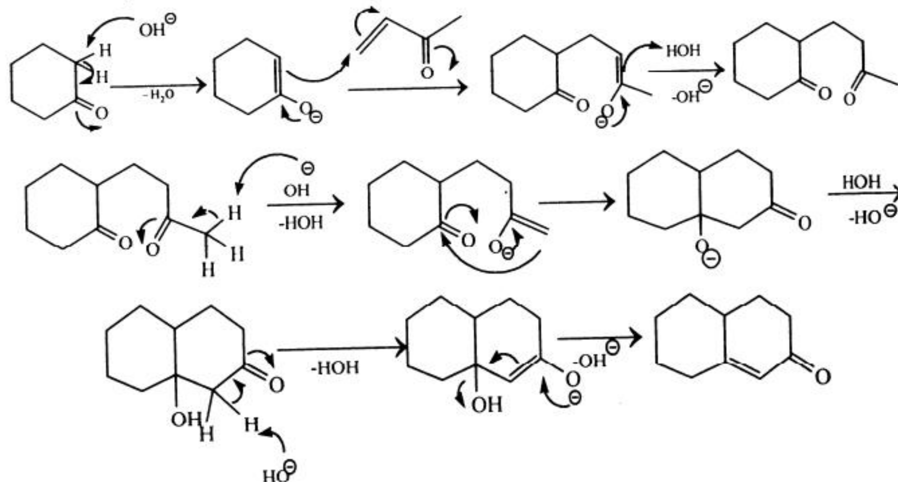
b)



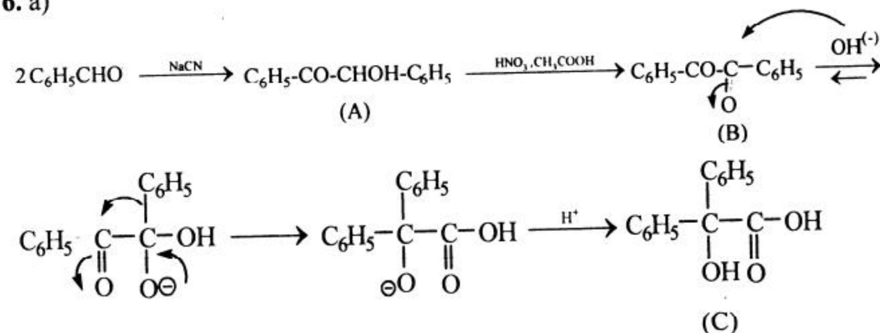
5. Ta có:



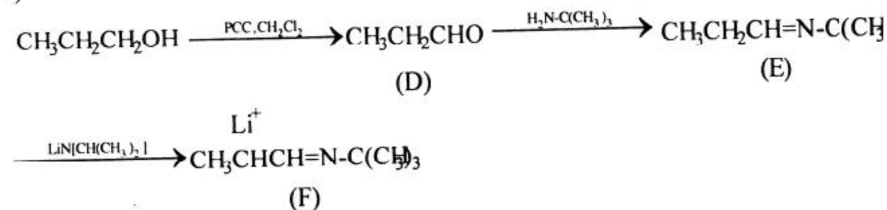
Giải thích sự hình thành sản phẩm:

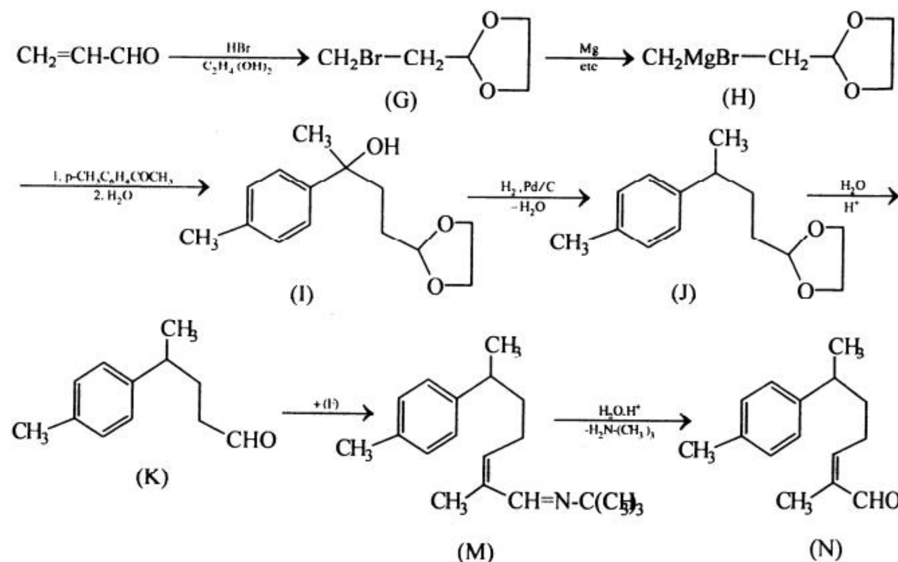


6. a)

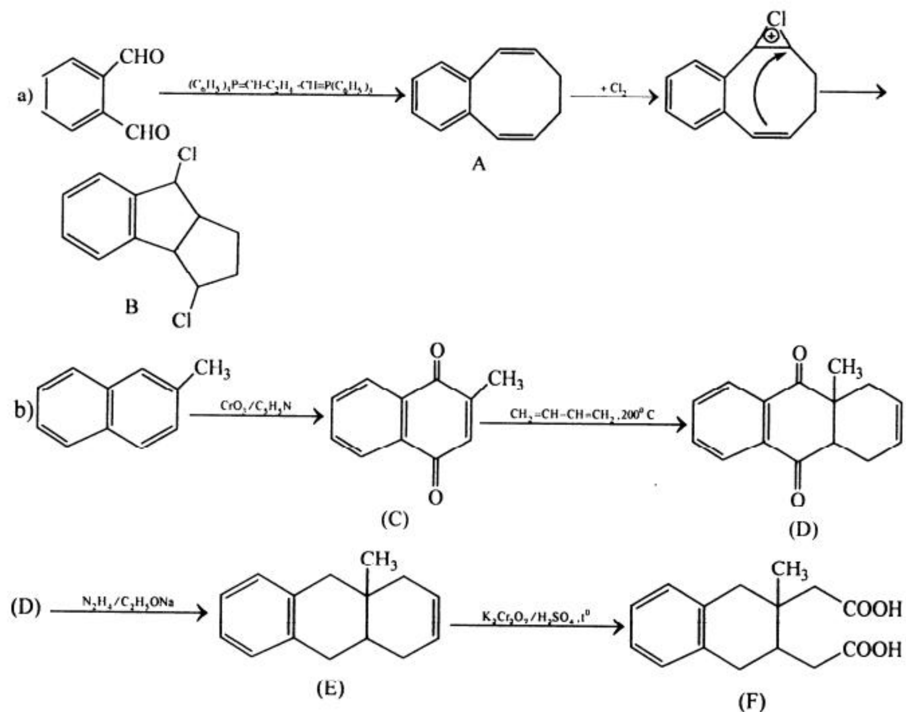


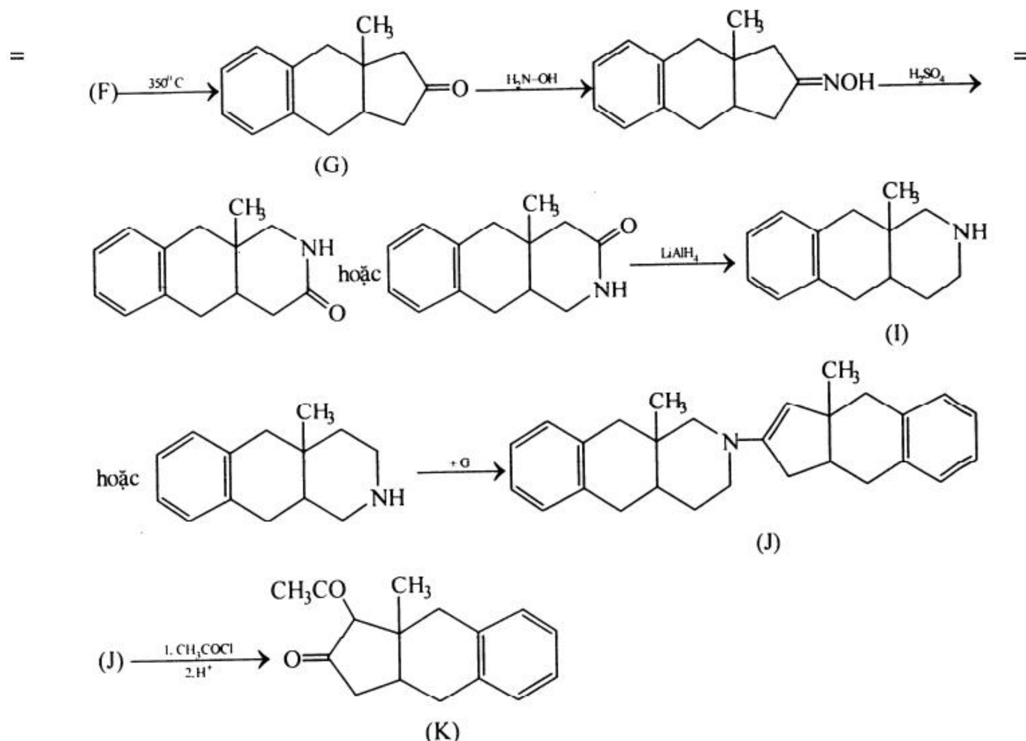
b)



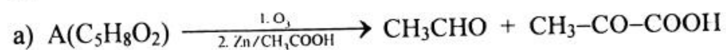


7.

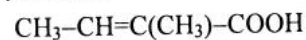




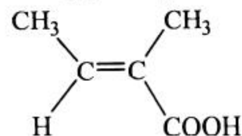
8.



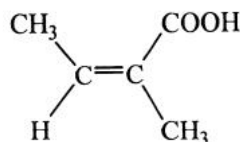
⇒ Công thức cấu tạo của A:



Công thức các đồng phân lập thể A_1, A_2 của A:



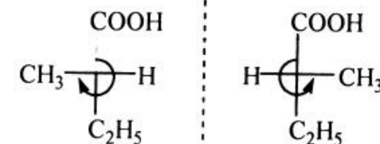
axit *cis*-2-metylbut-2-enoic



axit *trans*-2-metylbut-2-enoic

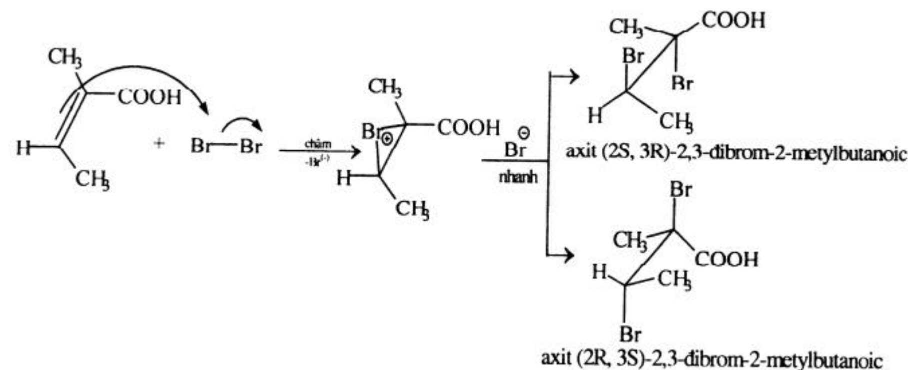
b) Viết công thức chiếu Fisơ các đồng phân của B.

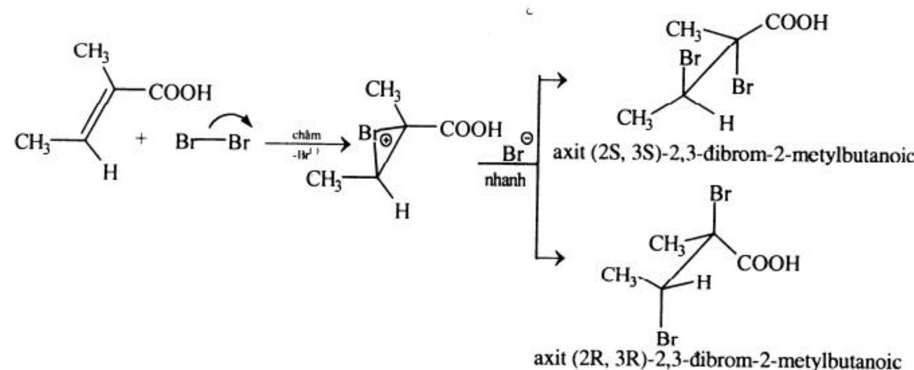
Khi hiđro hóa A_1 và A_2 thì đều cho axit cacboxylic B như nhau có chứa một trung tâm (hợp chất mà ảnh của nó qua gương phẳng không trùng khít được với hình của nó) bất đối. Do đó chúng là hỗn hợp raxemic.



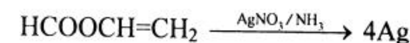
axit (2S) -2-metylbutanoic　　axit (2R) -2-metylbutanoic

c) Cơ chế phản ứng cộng brom:

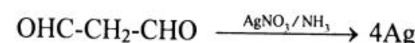




9.

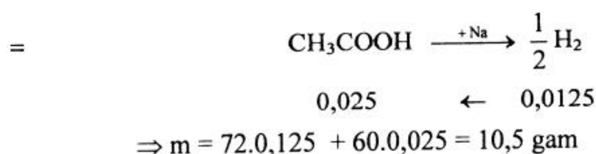


a　→　4a



b　→　4b

$\Rightarrow a + b = \frac{1}{4} n_{Ag} = 0,125$ mol

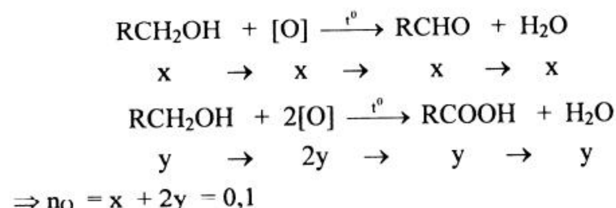


$$CH_3COOH \xrightarrow{+Na} \frac{1}{2}H_2$$

$$0{,}025 \leftarrow 0{,}0125$$

$\Rightarrow m = 72.0{,}125 + 60.0{,}025 = 10{,}5$ gam

10.



$$RCH_2OH + [O] \xrightarrow{t^o} RCHO + H_2O$$

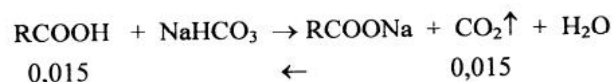
$$x \rightarrow x \rightarrow x \rightarrow x$$

$$RCH_2OH + 2[O] \xrightarrow{t^o} RCOOH + H_2O$$

$$y \rightarrow 2y \rightarrow y \rightarrow y$$

$\Rightarrow n_O = x + 2y = 0{,}1$

$\frac{1}{2}Y + NaHCO_3$: chỉ có axit phản ứng với $NaHCO_3$.

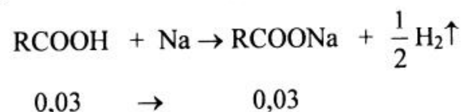


$$RCOOH + NaHCO_3 \rightarrow RCOONa + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$0{,}015 \leftarrow 0{,}015$$

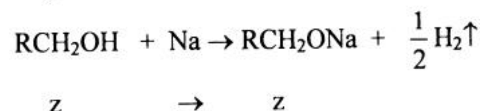
$\Rightarrow y = 0{,}03$ mol $\Rightarrow x = 0{,}04$ mol $\Rightarrow n_{H_2O} = 0{,}07$ mol

Để đơn giản ta cho Y tác dụng vừa đủ với Na thu được 7,98 gam chất rắn Z.



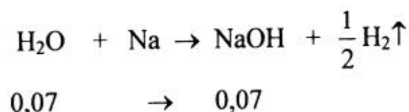
$$RCOOH + Na \rightarrow RCOONa + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$

$$0{,}03 \rightarrow 0{,}03$$



$$RCH_2OH + Na \rightarrow RCH_2ONa + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$

$$z \rightarrow z$$



$$H_2O + Na \rightarrow NaOH + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$

$$0{,}07 \rightarrow 0{,}07$$

$\Rightarrow m_Y - m_{RCHO} = m_Z - 22(z + 0{,}03 + 0{,}07)$

$\Rightarrow 6{,}66 - m_{RCHO} = 7{,}98 - 22(z + 0{,}1)$

$\Rightarrow m_{RCHO} = 0{,}88 + 22z \Rightarrow R + 29 = \dfrac{0{,}88 + 22z}{0{,}04} = 550z + 22 \Rightarrow R = 550z - 7$

Mặt khác:

$$R + 31 = \frac{5{,}06}{0{,}07 + z} \Rightarrow 550z - 7 + 31 = \frac{5{,}06}{0{,}07 + z} \Rightarrow z = 0{,}04 \text{ mol}$$

$\Rightarrow M_{ancol} = \dfrac{5{,}06}{0{,}11} = 46$ (C_2H_5OH)

Hiệu suất oxi hóa X là

$$H = \frac{0{,}07.100\%}{0{,}11} = 63{,}63\%$$

11.

- $X + AgNO_3/NH_3$: Nếu X_1 là HCHO thì X_2 là $R(CHO)_2$

$\Rightarrow n_{Ag} = 4n_X = 0{,}6$ mol $> n_{Ag} = \dfrac{40{,}5}{108} = 0{,}375$ mol (loại).

Vậy $X_1 \neq$ HCHO. Đặt công thức chung của hai anđehit là $\overline{R}(CHO)_{\overline{x}}$.



Ta có: $\overline{R}(CHO)_{\overline{x}} \xrightarrow{AgNO_3/NH_3} 2\overline{x}Ag$

$$0{,}15 \rightarrow 0{,}3\overline{x}$$

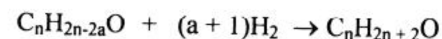
$\Rightarrow n_{Ag} = 0{,}375 = 0{,}3\overline{x} \Rightarrow \overline{x} = 1{,}25$

$\Rightarrow x_1 = 1$ ($C_nH_{2n-2a}O$) (X_1) $< 1{,}25 < x_2 = 2$ ($C_mH_{2m-2-2b}O_2$) (X_2)

Gọi x, y lần lượt là số mol X_1 và X_2. Ta có hệ:

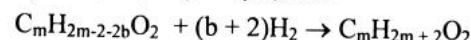
$$\begin{cases} x + y = 0{,}15 \\ 2x + 4y = 0{,}375 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0{,}1125 \text{ mol} \\ y = 0{,}0375 \text{ mol} \end{cases}$$

- $X + H_2$:



$$C_nH_{2n-2a}O + (a+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}O$$

$$0{,}01125 \rightarrow (a+1).0{,}1125$$



$$C_mH_{2m-2-2b}O_2 + (b+2)H_2 \rightarrow C_mH_{2m+2}O_2$$

$$0{,}0375 \rightarrow (b+2).0{,}0375$$

$\Rightarrow n_{H_2} = (a+1).0{,}1125 + (b+2).0{,}0375 = 0{,}3 \Rightarrow 3a + b = 3 \Rightarrow a = 0$ và $b = 3$ hoặc $a = 1$ và $b = 0$

- *Trường hợp 1:* $a = 0$ và $b = 3$

$\Rightarrow m_X = (14n + 16).0{,}1125 + (14m + 24).0{,}0375 = 9 \Rightarrow 3n + m = 12$

($n \geq 2$; $5 \geq m \geq 4$) (không có cặp nghiệm n, m phù hợp)

- *Trường hợp 2:* $a = 1$ và $b = 0$

$\Rightarrow m_X = (14n + 14).0{,}1125 + (14m + 30).0{,}0375 = 9$

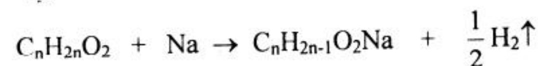
$\Rightarrow 3n + m = 12$ ($n \geq 3$; $5 \geq m \geq 2$)

$\Rightarrow n = 3$ (CH_2=CHCHO) (X_1) và $m = 3$ (OHC-CH_2-CHO) (X_2).

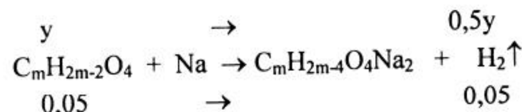
12. a) Đặt công thức tổng quát của Y: $C_nH_{2n}O_2$ ($n \geq 1$) và Z: $C_mH_{2m-2}O_4$ ($m \geq 2$)

$$n_{CO_2} = \frac{7,84}{22,4} = 0,35\text{ mol} \;;\; n_{H_2O} = \frac{5,4}{18} = 0,3\text{ mol}$$

$$\Rightarrow z = n_{CO_2} - n_{H_2O} = 0,05\text{ mol}$$



$$C_nH_{2n}O_2 + Na \rightarrow C_nH_{2n-1}O_2Na + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$



$$y \rightarrow 0,5y$$

$$C_mH_{2m-2}O_4 + Na \rightarrow C_mH_{2m-4}O_4Na_2 + H_2\uparrow$$

$$0,05 \rightarrow 0,05$$

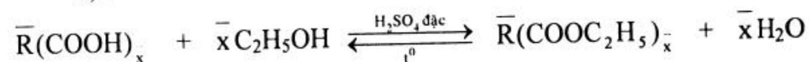
$$\Rightarrow n_{H_2} = 0,5y + 0,05 = \frac{2,8}{22,4} = 0,125 \Rightarrow y = 0,15\text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{CO_2} = 0,05n + 0,15m = 0,35 \Rightarrow n + 3m = 7$$

$\Rightarrow n = 1$ (HCOOH) và $m = 2$ (HOOC-COOH)

b) $n_{C_2H_5OH} = \frac{18,4}{46} = 0,4\text{ mol}$; $\bar{x} = \frac{1.0,15 + 2.0,05}{0,2} = 1,25$;

$$\bar{R} = \frac{1.0,15 + 0.0,05}{0,2} = 0,75$$



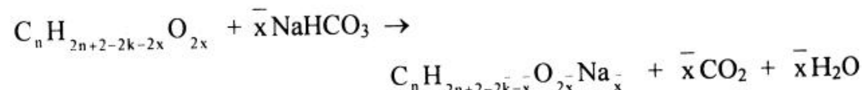
$$\bar{R}(COOH)_{\bar{x}} + \bar{x}C_2H_5OH \underset{t^0}{\overset{H_2SO_4\text{ đặc}}{\rightleftharpoons}} \bar{R}(COOC_2H_5)_{\bar{x}} + \bar{x}H_2O$$

n_0: 0,2 — 0,4

pư: 0,75.0,2 → $0,15\bar{x}$ → 0,15

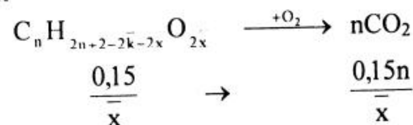
$$\Rightarrow m_{este} = (\bar{R} + 73\bar{x}).0,15 = (0,75 + 73.1,25).0,15 = 13,8\text{ gam}$$

13. Đặt công thức chung của hai axit là $C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2-2\bar{k}-2\bar{x}}O_{2\bar{x}}$ ($2 \leq \bar{n}$; $1 < \bar{x}$; $\bar{k} \geq 0$)



$$C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2-2\bar{k}-2\bar{x}}O_{2\bar{x}} + \bar{x}NaHCO_3 \rightarrow C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2-2\bar{k}-\bar{x}}O_{2\bar{x}}Na_{\bar{x}} + \bar{x}CO_2 + \bar{x}H_2O$$

$$\frac{0,15}{\bar{x}} \leftarrow 0,15$$



$$C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2-2\bar{k}-2\bar{x}}O_{2\bar{x}} \xrightarrow{+O_2} \bar{n}CO_2$$

$$\frac{0,15}{\bar{x}} \rightarrow \frac{0,15\bar{n}}{\bar{x}}$$

$$\Rightarrow n_{CO_2} = \frac{0,15\bar{n}}{\bar{x}} = 0,3 \Rightarrow \bar{n} = \frac{0,3\bar{x}}{0,15} = 2\bar{x} > 2$$

$$\Rightarrow \bar{n} = 3 \Rightarrow \bar{x} = 1,5 = \frac{1+2}{2}$$

$\Rightarrow$ Hai axit trong X có thể là CH_3CH_2COOH và $HOOC\text{-}CH_2\text{-}COOH$

$$n_{CH_3CH_2COOH} = n_{CH_2(COOH)_2} = \frac{0,1}{2} = 0,05\text{mol}$$

Phần trăm khối lượng của các axit trong M là

$$\%m_{CH_3CH_2COOH} = \frac{74}{74+104}.100\% = 41,57\%$$

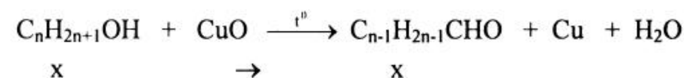
$$\%CH_2(COOH)_2 = 100\% - 41,57\% = 58,43\%$$

14. Gọi x, y lần lượt là số mol X, Y.

Khi đốt cháy X thì $n_{O_2} = 1,5n_{CO_2}$ nên $y = 2(1,5n_{CO_2} - n_{O_2}) = 0,2$ mol

$\Rightarrow n_{CO_2} = nx + 0,2m = 0,4 \Rightarrow m = 1$ (HCHO)

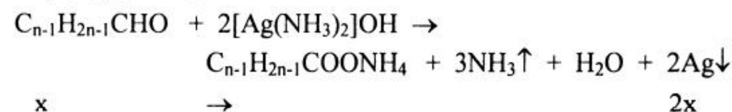
• Y + CuO:



$$C_nH_{2n+1}OH + CuO \xrightarrow{t^0} C_{n-1}H_{2n-1}CHO + Cu + H_2O$$

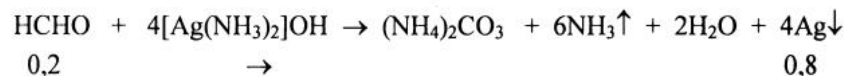
$$x \rightarrow x$$

Z gồm $C_{n-1}H_{2n-1}CHO$; HCHO



$$C_{n-1}H_{2n-1}CHO + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow C_{n-1}H_{2n-1}COONH_4 + 3NH_3\uparrow + H_2O + 2Ag\downarrow$$

$$x \rightarrow 2x$$



$$HCHO + 4[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 6NH_3\uparrow + 2H_2O + 4Ag\downarrow$$

$$0,2 \rightarrow 0,8$$

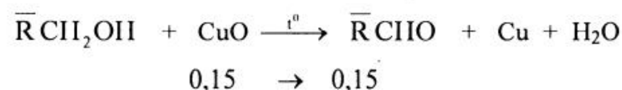
$\Rightarrow n_{Ag} = 2x + 0,8 = \frac{108}{108} = 1 \Rightarrow x = 0,1$ mol $\Rightarrow n = 2$ (CH_3CH_2OH) (X)

15. $n_{CuO} = \frac{12}{80} = 0,15$ mol; $n_{Ag} = \frac{48,6}{108} = 0,45$ mol

Xét hai trường hợp:

• *Trường hợp 1:* Trong hai ancol không có ancol nào là CH_3OH

Đặt công thức chung của hai ancol là $\bar{R}CH_2OH$



$$\bar{R}CH_2OH + CuO \xrightarrow{t^0} \bar{R}CHO + Cu + H_2O$$

$$0,15 \rightarrow 0,15$$

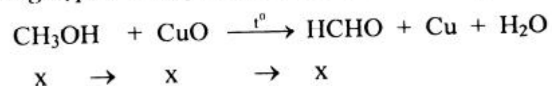


$$\bar{R}CHO + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow \bar{R}COONH_4 + 3NH_3\uparrow + 2H_2O + 2Ag\downarrow$$

$$0,15 \longrightarrow 0,3$$

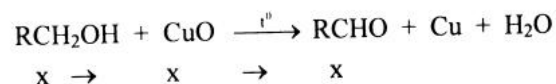
$\Rightarrow n_{Ag}$ sinh ra = 0,3 mol < 0,45 mol (loại trường hợp này)

• *Trường hợp 2:* Trong hai ancol có 1 chất là CH_3OH



$$CH_3OH + CuO \xrightarrow{t^o} HCHO + Cu + H_2O$$

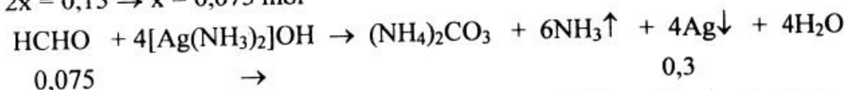
$$x \rightarrow x \rightarrow x$$



$$RCH_2OH + CuO \xrightarrow{t^o} RCHO + Cu + H_2O$$

$$x \rightarrow x \rightarrow x$$

$\Rightarrow 2x = 0,15 \rightarrow x = 0,075$ mol



$$HCHO + 4[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 6NH_3\uparrow + 4Ag\downarrow + 4H_2O$$

$$0,075 \rightarrow 0,3$$



$$RCHO + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow RCOONH_4 + 4NH_3\uparrow + 2Ag\downarrow + 2H_2O$$

$$0,075 \rightarrow 0,15$$

$\Rightarrow n_{Ag} = 0,3 + 0,15 = 0,45$ mol (phù hợp giả thiết)

Mà: $32.0,075 + (R + 31).0,075 = 6,9 \rightarrow R = 29$ (C_2H_5-)

$\Rightarrow$ Công thức cấu tạo của hai ancol là:

CH_3-OH : Ancol metylic

$CH_3-CH_2-CH_2-OH$: Ancol propylic

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *Đào Hữu Vinh, Nguyễn Duy Ái;* ***Tài liệu giáo khoa chuyên hóa học 11*** - NXB Giáo dục, Hà Nội 2004.
2. *Nguyễn Duy Ái, Nguyễn Tinh Dung, Trần Thành Huế, Trần Quốc Sơn, Nguyễn Văn Tòng;* ***Một số vấn đề chọn lọc của hóa học.*** Tập 2. NXB Giáo dục, Hà Nội 2002.
3. *Trần Quốc Sơn;* **Cơ sở lí thuyết hóa học hữu cơ.** NXB Giáo dục, Hà Nội 1979.
4. *Nguyễn Hữu Đĩnh, Đỗ Đình Rãng;* ***Hóa học Hữu cơ 1.*** NXB Giáo dục, Hà Nội 2009.
5. *Đỗ Đình Rãng, Đặng Đình Bạch, Nguyễn Thị Thanh Phong;* ***Hóa học Hữu cơ 2.*** NXB Giáo dục, Hà Nội 2009.
6. *Nguyễn Tinh Dung, Đào Thị Phương Diệp;* ***Câu hỏi và bài tập cân bằng ion trong dung dịch.*** NXB Đại Học Sư Phạm, Hà Nội 2008.
7. ***Tuyển tập đề thi olympic 30 tháng 4, lần thứ XVI - 2010***. NXB Đại Học Sư Phạm, Hà Nội 2010.
8. ***Tuyển tập đề thi olympic 30 tháng 4, lần thứ XVII - 2011***. NXB Đại Học Sư Phạm, Hà Nội 2011.
9. ***Tuyển tập đề thi olympic 30 tháng 4, lần thứ XVIII - 2012***. NXB Đại Học Sư Phạm, Hà Nội 2012.
10. ***Tuyển tập đề thi olympic 30 tháng 4, lần thứ XIX - 2012***. NXB Đại Học Sư Phạm, Hà Nội 2013.

Mục lục

SÁCH PHÁT HÀNH TẠI

*HỆ THỐNG NHÀ SÁCH & SIÊU THỊ CỦA
CÔNG TI CỔ PHẦN VĂN HÓA DU LỊCH GIA LAI TRÊN TOÀN QUỐC

*HỆ THỐNG NHÀ SÁCH & SIÊU THỊ CỦA
CÔNG TI CỔ PHẦN VĂN HÓA PHƯƠNG NAM TRÊN TOÀN QUỐC

*davibooks.vn
NHÀ SÁCH TRỰC TUYẾN
ĐT: 62972354

HUẾ:	**CÔNG TY CP SÁCH&TBTH HUẾ** – 76 Hàn Thuyên – TP. Huế
ĐÀ NẴNG:	**NS LAM CHÂU** – 129 Phan Chu Trinh
QUẢNG NGÃI:	**NS TRẦN QUỐC TUẤN** – 526 Quang Trung
NHA TRANG:	**CÔNG TY CP PHS** – 34 – 36 Thống Nhất – Nha Trang
	SIÊU THỊ TÂN TIẾN – 11 Lê Thành Phương – Nha Trang
BÌNH THUẬN:	**NS HƯNG ĐẠO** – 328 Trần Hưng Đạo – TP. Phan Thiết
ĐỒNG NAI:	**NS KIM NGÂN** – 88 Cách Mạng Tháng Tám – TP. Biên Hòa
	NS BIÊN HÒA – 35 Cách Mạng Tháng 8 – TP. Biên Hòa
	NS MINH ĐỨC – 156 Đường 30/4 – TP. Biên Hòa
VŨNG TÀU:	**NS ĐÔNG HẢI** – 38 Lý Thường Kiệt
	NS HOÀNG CƯƠNG – 163 Nguyễn Văn Trỗi
GIA LAI:	**CÔNG TY SÁCH TBTH** – 40B Hùng Vương – TP. Plieku
DAKLAK:	**NS LÝ THƯỜNG KIỆT** – 55 – 57 Lý Thường Kiệt
KONTUM:	**CÔNG TY CP SÁCH TBTH** – 129 Phan Đình Phùng
LÂM ĐỒNG:	**CÔNG TY CP SÁCH TBTH** – 09 Nguyễn Văn Cừ – Đà Lạt
	NS CHÍ THÀNH – 72D Bùi Thị Xuân – Đà Lạt
DĂK NÔNG:	**NS GIÁO DỤC** – 30 Trần Hưng Đạo – Gia Nghĩa
TÂY NINH:	**NS VĂN NGHỆ** – 295 Đường 30 tháng 4
LONG AN:	**CÔNG TY PHS** – 04 Võ Văn Tần – TX. Tân An
TIỀN GIANG:	**CÔNG TY CP SÁCH TBTH** – 22 Hùng Vương – TP. Mỹ Tho
ĐỒNG THÁP:	**NS VIỆT HƯNG** – 196 Nguyễn Huệ – TP. Cao Lãnh
BẾN TRE:	**CÔNG TY CP SÁCH TBTH** – 03 Đồng Khởi
SÓC TRĂNG:	**NS TRẺ** – 41 Trần Hưng Đạo
KIÊN GIANG:	**NS ĐÔNG HỒ I** – 98B Trần Phú – Rạch Giá
	NS ĐÔNG HỒ II – 989 Nguyễn Trung Trực – Rạch Giá
BÌNH DƯƠNG:	**NHÀ SÁCH 277** – 518 Cách Mạng Tháng Tám – Thủ Dầu Một
CÀ MAU:	**NS MINH TRÍ** – 44 Nguyễn Hữu Lễ
AN GIANG:	**NS THƯ QUÁN** – 3/5 Tôn Đức Thắng – TP. Long Xuyên
	NS THANH KIÊN – 496 Võ Thị Sáu – TP. Long Xuyên
	TT VĂN HÓA TỔNG HỢP – 15 – 17 Hai Bà Trưng

SÁCH CÓ BÁN LẺ TẠI CÁC CỬA HÀNG SÁCH TRÊN TOÀN QUỐC